QE
363
C28
1898
t. 2

SLRA

a 3/20/8

27 ②

TRAITÉ
D'ANALYSE
DES
SUBSTANCES MINÉRALES

TOME SECOND

MÉTALLOÏDES

QE
363
C28
1898
t. 2
SLRA

WITHDRAWN
SMITHSONIAN INSTITUTION
CANCELLED

TRAITÉ D'ANALYSE

DES

SUBSTANCES MINÉRALES

PAR

ADOLPHE CARNOT

MEMBRE DE L'INSTITUT

Inspecteur général des Mines, Directeur de l'École supérieure des Mines

---

TOME SECOND

MÉTALLOÏDES

Smithsonian Institution
OCT 29 1913
National Museum
226827

PARIS (VIe)

Vve CH. DUNOD, ÉDITEUR

49, QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS, 49

1904

Tous droits réservés

SMITHSONIAN
APR 16 1958
LIBRARY

ANALYSE DES SUBSTANCES MINÉRALES

PREMIÈRE PARTIE

MÉTALLOIDES

HYDROGÈNE

H = 1[1]

ÉTAT NATUREL

L'hydrogène libre se dégage en abondance dans les phénomènes volcaniques, ordinairement mêlé de vapeurs d'hydrocarbures, d'hydrogène sulfuré, d'anhydride carbonique, d'azote, etc. Bunsen en a rencontré jusqu'à 25 0/0 dans les fumerolles d'Islande. Ch. Deville et Le Blanc ont constaté sa présence dans les fumerolles de Toscane. Armand Gautier a trouvé dans 100 litres de l'air de Paris, 19 centimètres cubes d'hydrogène et 13 centimètres cubes de méthane CH^4.

Il existe à l'état de combinaison dans un très grand nombre de substances : l'eau, où il entre dans la proportion de 1/9 avec 8/9 d'oxygène ; les matières organiques végétales ou animales, où il est combiné au carbone et à l'oxygène, parfois en présence d'azote, de soufre, de phosphore ; les bois, les combustibles minéraux, les bitumes, les pétroles, l'ammoniaque, les sels ammoniacaux, le gaz sulfhydrique, le gaz des marais, etc.

Il se trouve à l'état d'occlusion dans certains fers météoriques. Graham a signalé un échantillon de fer contenant 2 volumes et demi d'hydrogène avec une petite quantité d'oxyde de carbone et d'azote.

1. En prenant comme terme de comparaison O = 16, les déterminations précises de Marignac et de Stas conduisent au nombre 1,003 pour la valeur de H.

PROPRIÉTÉS

Gaz incolore, inodore et sans saveur ; densité par rapport à l'air = 0,06948 (V. Regnault, Leduc) ; poids du litre à 0° et sous la pression de $0^{m},760 = 0^{gr},08984$; coefficient de solubilité dans l'eau = 0,018 à 15° ; le coefficient de solubilité dans l'alcool est analogue. Le palladium peut absorber jusqu'à 982 fois son volume d'hydrogène.

Combustible et non comburant, il brûle avec une flamme presque invisible en produisant de l'eau. Son mélange avec 1/2 volume d'oxygène ou 2 volumes 1/2 d'air détone violemment en présence d'une flamme ou sous l'influence de l'étincelle électrique ou de corps divisés, comme le noir de platine. Il se combine directement, à volumes égaux, à la température ordinaire, avec le fluor et avec le chlore. Sa combinaison avec les autres métalloïdes ne peut être obtenue que sous l'action de la chaleur (brome, iode, soufre, sélénium, tellure), de l'électricité (azote) ou à la faveur d'une réaction simultanée dégageant de la chaleur. Il n'est absorbé sensiblement par aucun réactif, mais peut être oxydé entièrement, à température modérée, par un mélange à poids égaux d'oxyde de cuivre et de litharge (réactif de Péligot, t. I, p. 936).

L'hydrogène pur réduit la solution légèrement alcaline d'azotate d'argent[1] ; à l'état naissant, il transforme les sels ferriques en sels ferreux ; le chlorate de potassium en chlorure, l'acide azotique en ammoniaque, etc. Occlus dans le palladium, il réduit en protochlorure le bichlorure de mercure et transforme en ferricyanure, le ferrocyanure de potassium.

Voir *le Spectre de l'hydrogène*, t. I, p. 131 ou 139.

DOSAGE

1° *Dosage en volume.*— L'hydrogène peut être dosé en volume, lorsqu'il se trouve dans un mélange gazeux. Dans ce cas, on

1. *Comptes Rendus*, H. Pellet, t. LXXXVIII, p. 1032.

y ajoute plus de moitié de son volume d'oxygène et, après lecture exacte du volume total, on détermine la combinaison des deux gaz, soit en faisant éclater une étincelle électrique dans l'*eudiomètre* (t. I, p. 86), notamment l'eudiomètre de Riban (*fig.* 1), soit en portant au rouge un petit *fil de platine* dans le *grisoumètre* (t. I, p. 969) ou dans l'eudiomètre de Gréhant (*fig.* 2). On fait ensuite une nouvelle lecture du volume gazeux. La différence trouvée (à la même température et à la même pression) représente le volume disparu ou la somme

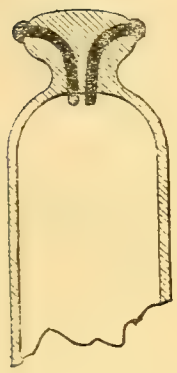

Fig. 1.

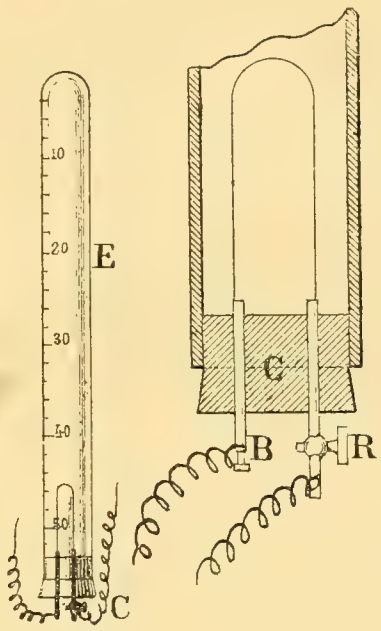

Fig. .

des volumes d'oxygène et d'hydrogène, qui se sont combinés pour former de l'eau ; les 2/3 du volume disparu représentent donc le volume de l'hydrogène. On devra ramener par le calcul ce volume à 0° et 760 millimètres de pression :

$$V_0 = V_t \times \frac{H - f}{760} \times \frac{1}{1 + 0{,}00367t}.$$

Le poids de l'hydrogène se calculera en multipliant le volume trouvé, exprimé en litres, par $0^{gr},08984$, poids d'un litre d'hydrogène à 0° et à la pression $0^{m},760$.

Le dispositif adopté par Gréhant[1], pour produire l'inflammation du mélange détonant, est analogue à celui de Coquil-

1. *Les Gaz du sang*, par N. Grehant (*Encyclopédie Léauté*).

lion, qui a été décrit tome I, page 897. Il est constitué par une éprouvette E (*fig.* 2) de 50 centimètres de longueur, ayant 2 centimètres de diamètre et divisée en cinquièmes de centimètre cube. On la ferme avec un bouchon de caoutchouc C à deux trous, traversés l'un par un robinet métallique R, l'autre par une borne de communication B, portant un fil de cuivre relié à l'un des pôles d'une batterie de 6 éléments Bunsen. Un fil de platine de 9 à 10 centimètres de longueur est fixé sur l'extrémité intérieure du robinet et sur la borne de communication. Après avoir introduit dans l'eudiomètre le mélange combustible, on enfonce le bouchon sous l'eau, le robinet étant ouvert. Si le fil de platine est immergé, on le dégage en absorbant l'eau à l'aide d'un petit appareil d'aspiration. Le robinet étant ensuite fermé, on fait passer le courant électrique et l'on mesure la contraction, après avoir équilibré la pression en ouvrant le robinet avec précaution.

Dosage en poids. — La pesée finale se fait toujours à l'état d'eau. Ce mode de dosage peut être appliqué aux mélanges gazeux ou aux divers composés qui contiennent de l'hydrogène, notamment aux substances organiques et aux combustibles minéraux solides ou liquides.

Nous exposerons en détail le dosage de l'hydrogène en parlant de l'analyse des matières organiques (chapitre du *Carbone*).

Le dosage, comme nous le verrons alors, s'obtient en faisant brûler la matière hydrogénée par l'oxygène ou par des composés oxygénés, tels que l'oxyde de cuivre, qui cèdent facilement leur oxygène, et en retenant l'eau qui s'est produite dans des tubes à dessiccation, garnis d'acide sulfurique concentré ou d'anhydride phosphorique, puis déterminant exactement l'augmentation de poids de ces tubes. Cette augmentation, correspondant au poids de l'eau formée, fait connaître le poids de l'hydrogène, qui est égal à 1/9 H^2O ou 0,1111 H^2O.

OXYGÈNE

O = 16.

ÉTAT NATUREL. — PROPRIÉTÉS.

L'oxygène est l'un des éléments les plus répandus à la surface de notre globe. Il existe dans l'air, dont il forme à peu près les 21 centièmes en volume et les 23 centièmes en poids, (23, 22 pour 100 d'après Leduc et A. Gaultier[1]). Il constitue les 8/9 du poids de l'eau. Il entre pour 47 centièmes dans la composition des calcaires, qui forment des couches très étendues et très épaisses sur une partie de l'écorce terrestre ; sa proportion est à peu près la même dans les roches silicatées, qui sont des plus abondantes. On peut estimer qu'il forme environ la moitié du poids de l'écorce terrestre, accessible à nos recherches, surtout si l'on y comprend les eaux des océans.

Nous nous bornerons à rappeler quelques unes des propriétés physiques de l'oxygène. Densité par rapport à l'air = 1,10561 (V. Regnault) ; 1,10523 (A. Leduc). Densité par rapport à l'hydrogène = 15,96 (pour les calculs, on prend ordinairement 16). 1 litre d'oxygène pèse $1^{gr},430$ à 0° et $0^{m},760$. Solubilité dans l'eau très faible = 41 centimètres cubes dans 1 litre à 0°, 32 centimètres cubes à 10°, 28 centimètres cubes à 20°. Solubilité dans l'alcool à peu près 10 fois plus grande = 284 centimètres cubes dans 1 litre à la température ordinaire.

Le *spectre* fourni par l'oxygène à l'aide de l'étincelle condensée a été donné tome I, page 136. Dans le tube de Geissler, l'étincelle d'induction produit un *spectre secondaire*, constitué surtout par des lignes irrégulières dans la partie bleue.

1. *Comptes Rendus*, t. CXXXV, p. 1027, 8 décembre 1902.

RECHERCHE ET DOSAGE

On peut avoir à rechercher et à doser l'oxygène dans un mélange gazeux ou bien en dissolution dans l'eau. On peut aussi avoir à le découvrir et à le doser dans une combinaison, telle qu'un oxyde métallique, ou dans un composé oxygéné quelconque.

Recherche qualitative de l'oxygène dans un mélange gazeux. — On peut reconnaître la présence de l'oxygène dans un gaz, en y faisant passer quelques bulles de *bioxyde d'azote* AzO, qui forment, au contact de l'oxygène des vapeurs rutilantes de peroxyde d'azote AzO^2, facilement visibles quand l'épaisseur traversée par la lumière est suffisante, par exemple quand on opère dans un tube d'essai et qu'on observe suivant la longueur du tube. Les vapeurs disparaissent assez vite au contact de l'eau.

L'oxygène se reconnaît encore à ce qu'il bleuit une dissolution ammoniacale de *protochlorure de cuivre* (Cu^2Cl^2) en formant du bichlorure ammoniacal.

Il bleuit également une dissolution d'*indigo* décolorée par un réducteur, tel que l'hydrosulfite de sodium employé en quantité juste suffisante. Il faut éviter tout excès sensible d'hydrosulfite, qui aurait pour effet d'absorber une certaine quantité d'oxygène avant que l'oxydation de l'indigo devienne visible.

L'oxygène produit la coloration en brun du *pyrogallol* en solution dans la potasse caustique. Ces trois derniers caractères peuvent servir à déceler la présence de l'oxygène, soit dans un gaz, soit en dissolution dans l'eau.

A. **Dosage de l'oxygène dans un mélange gazeux.** — La proportion d'oxygène peut être déterminée au moyen de plusieurs absorbants, si l'on a soin de mesurer exactement le volume avant et après l'expérience.

L'absorbant le plus employé est le *pyrogallol en solution alcaline*. Après s'être préalablement débarrassé des autres gaz absorbables, tels que l'acide carbonique, l'hydrogène sul-

furé, etc., on mesure le volume gazeux dans un petit tube gradué, sur la cuve à mercure. Si l'on introduit du pyrogallol seul, il ne se fait pas de réaction ; mais, si l'on y fait passer un peu d'alcali caustique en dissolution, le réactif se colore aussitôt en brun foncé, tandis que le volume gazeux diminue ; après avoir agité et laissé se prolonger le contact pendant quelques minutes, on mesure de nouveau le gaz ; la diminution de volume correspond au volume de l'oxygène absorbé. Il faut faire les corrections habituelles de température, de pression, de vapeur d'eau, puis multiplier le volume (en litres) par le poids du litre normal d'oxygène (en grammes), qui est $1^{gr},430$.

La coloration très foncée que prend le réactif en rend l'emploi difficile, aussitôt qu'il y a une quantité notable d'oxygène. On doit noter en outre que, dans la réaction de l'oxygène sur le pyrogallol, il y a formation d'une certaine quantité d'oxyde de carbone (environ 0,5 0/0 du volume d'oxygène absorbé). Cette cause d'erreur peut, d'ailleurs, être presque complètement annihilée, si l'on opère en présence d'un excès de potasse et avec une quantité de pyrogallol capable d'absorber 4 à 5 fois plus d'oxygène que le mélange étudié n'en contient.

On se sert quelquefois d'une solution ammoniacale de *chlorure cuivreux* Cu^2Cl^2, ou de l'*hydrosulfite de sodium* (P. Schützenberger), ou bien encore du *phosphore* humide, laissé à froid pendant plusieurs heures au contact du gaz (Brunner).

Von der Pfordten[1] a conseillé l'emploi du *chlorure chromeux*, qui s'empare avec avidité de l'oxygène sans agir sur d'autres gaz, tels que l'hydrogène sulfuré, qu'il peut servir à purifier de toute trace d'oxygène. Pour préparer le réactif, on décompose l'acide chromique par l'acide chlorhydrique chaud ; le chlorure chromique vert, qui en résulte, est réduit par le zinc, puis la solution est filtrée sur du coton de verre, à l'abri du contact de l'air. On précipite par l'acétate de sodium concentré et on reprend l'acétate chromeux par une quantité d'acide chlorhydrique insuffisante pour tout dissoudre. Le

1. *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CCXXVIII, p. 112 ; *Zeitschrift f. anal. Chemie*. 1887, p. 74.

chlorure chromeux, sans acide chlorhydrique libre, mais contenant de l'acide acétique, mis en présence d'un mélange gazeux, révèle la présence de l'oxygène par les changements de couleur qu'il éprouve. En l'absence d'oxygène, la solution reste d'un bleu pur ; des traces d'oxygène produisent lentement une teinte verte ; la solution passe immédiatement au vert, si l'oxygène est en quantité notable.

Vogt[1] avait déjà employé le *sulfate double de fer et d'ammonium* pour doser l'oxygène dans les gaz qui s'échappent des chambres de plomb. Il y a absorption complète de l'oxygène contenu, lorsqu'on ajoute au sulfate double un excès d'ammoniaque suffisant pour précipiter tout l'hydrate ferreux. La diminution de volume du mélange gazeux permet de fixer le volume d'oxygène, pourvu que tous les autres gaz absorbables aient été retenus par un passage préalable à travers des solutions de bichromate de potassium et de potasse caustique placées dans des tubes de Liebig.

Au lieu de déterminer l'oxygène en volume, on peut redissoudre le précipité par un excès d'acide sulfurique et doser par le permanganate de potassium le sel ferreux restant ; connaissant, par une opération semblable, le sel ferreux total avant le passage des gaz, on a, par différence, la proportion de sel ferreux suroxydé, et on peut calculer ainsi le poids d'oxygène absorbé.

Dans le cas de l'analyse de l'air, on peut retenir entièrement et doser l'oxygène en poids au moyen du *cuivre métallique* employé sous forme de tournure placée dans un tube chauffé au rouge. Le métal fixe l'oxygène, dont le dosage peut-être fait par la pesée avant et après l'opération. Tel est le principe de l'analyse classique de l'air, exécutée par Dumas et Boussingault, qui a conduit ces savants à indiquer, pour l'oxygène dans l'air, la proportion de 23 0/0.

Leduc a montré[2] que cette analyse de l'air par le cuivre comporte une légère erreur, due à ce que le *cuivre métallique*,

1. *Bull. Soc. chim. de Paris*, 1873, II, p. 569.
2. *C. R.*, 4 août 1890, 13 juillet et 29 juillet 1891.

provenant de la réduction de l'oxyde par l'hydrogène, *retient un peu d'hydrogène* (formant, selon lui, un hydrure stable au-dessous du rouge, par suite d'une véritable combinaison plutôt que d'une dissolution). Lorsqu'on le chauffe au rouge pour arrêter l'oxygène, il se forme un peu de vapeur d'eau qui passe avec l'azote ; on a donc un poids un peu trop faible pour l'oxygène et, par différence, un poids un peu trop fort pour l'azote.

Leduc a repris la méthode de Brunner, en la perfectionnant par une *pesée du gaz restant* au lieu de la mesure de son volume. Il absorbe l'oxygène par le phosphore pur, en opérant sur un ballon de 2 litres environ qu'il tare suivant la méthode de V. Regnault[1].

Le dosage de l'oxygène en *volume* peut être fait très exactement au moyen de l'*eudiomètre* (t. I, p. 889), lorsqu'on a affaire à un mélange gazeux ; mais il faut préalablement faire disparaître, par des absorbants spéciaux, les autres gaz, qui pourraient entraver le dosage, comme l'hydrogène sulfuré, l'anhydride carbonique, etc.

On mesure alors exactement le volume gazeux V dans l'eudiomètre, sur la cuve à mercure ; on y introduit du gaz hydrogène en quantité plus que suffisante, c'est-à-dire en volume plus que double de celui de l'oxygène supposé, soit V′ ; on fait détoner le mélange par l'étincelle électrique ; après quelques minutes d'intervalle, nécessaires pour revenir à la même température et à la même pression, que nous supposons être celles de l'atmosphère, on fait la lecture du nouveau volume gazeux V″.

L'oxygène et l'hydrogène en volume double se sont combinés pour former de l'eau, qui s'est condensée. La diminution du volume gazeux correspond, par conséquent, à la somme des volumes des deux gaz ou au triple du volume de l'oxygène :

On aura donc :

$$v = \frac{V + V' - V''}{3}.$$

1. Leduc a trouvé pour la composition de l'air :

	Oxygène	Azote et Argon
Proportion en poids	23,23	76,77
Composition en volume	21,02	78,98

Si l'on fait les corrections nécessaires pour ramener ce volume à 0° et à 760 millimètres, v_0 exprimant, en litres, le volume de l'oxygène, son poids sera :

$$x = 1^{gr}\,430\,v_0.$$

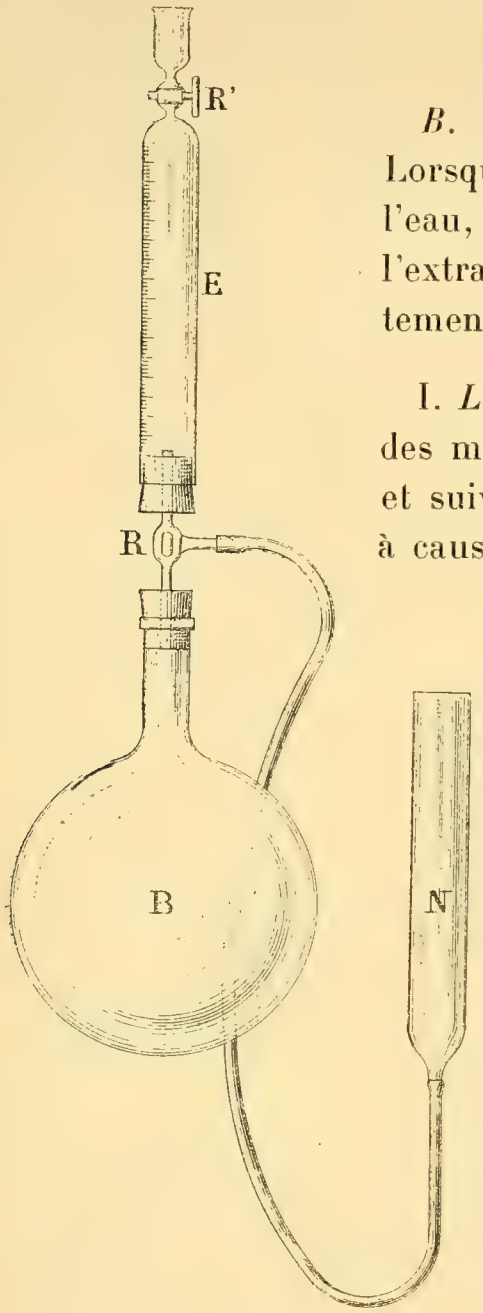

Fig. 3.

B. **Dosage de l'oxygène dissous.** — Lorsque l'oxygène est dissous dans l'eau, on peut opérer le dosage, soit en l'extrayant à l'état de gaz (I), soit directement au sein de l'eau (II).

I. *L'extraction du gaz* se fait par l'une des méthodes décrites tome I, page 848 et suivantes. Nous signalerons encore, à cause de sa grande simplicité, l'appareil présenté par Florence[1]. Il se compose d'un ballon B (*fig.* 3) rempli de l'eau à essayer, et fermé à l'aide d'un bon bouchon de caoutchouc ; un robinet de verre à trois voies R le relie à une éprouvette graduée E d'une part, à un tube de niveau N d'autre part. Le tube N étant levé et l'éprouvette E pleine de mercure, on ferme R′ et l'on abaisse N, après avoir tourné le robinet R, de façon à établir la communication entre E et N. Le vide barométrique se produit dans l'éprouvette ; on tourne le robinet R, pour établir la voie directe, et l'on chauffe légèrement l'eau du ballon. Le jeu des robinets R et R′ permettrait de recueillir le gaz d'une première extraction et de recommencer une nouvelle aspiration ; mais

1. *Annales de Chimie analytique*, 1897, p. 348.

presque toujours une seule opération est suffisante. La communication étant établie et le niveau étant le même dans les deux tubes E et N, on lit le volume dégagé, puis on absorbe le gaz carbonique par la potasse et ensuite l'oxygène par le pyrogallate. On fait chaque fois la lecture du volume restant, à la pression atmosphérique.

II. *Le dosage direct de l'oxygène en dissolution* dans l'eau peut être fait de plusieurs façons, en l'absorbant par un réactif convenable et déterminant au moyen d'une liqueur titrée la proportion de réactif utilisé.

Nous citerons parmi les meilleures les méthodes fondées sur l'emploi de l'hydrosulfite de sodium, en présence du sulfate d'indigo; du sulfate ferreux ou du chlorure manganeux et d'un alcali; du tartrate ferreux en présence de la safranine pure.

Méthode de l'hydrosulfite (Schutzenberger). — L'acide hydrosulfureux et les hydrosulfites, découverts par Schützenberger en 1869[1], sont extrêmement avides d'oxygène. On obtient l'hydrosulfite mêlé d'autres sels de zinc, en agitant à l'abri du contact de l'air une dissolution concentrée d'acide sulfureux avec des copeaux de zinc; il ne se produit aucun dégagement d'hydrogène; mais, au bout de peu de temps, on voit le liquide prendre une teinte jaune. On peut aussi produire un hydrosulfite de sodium $Na^2S^2O^4$ par voie électrolytique, en plongeant dans une solution de bisulfite de sodium le pôle négatif d'une pile dégageant de l'hydrogène; il y a réduction du sel suivant l'égalité :

$$2NaHSO^3 + 2H = Na^2S^2O^4 + 2H^2O.$$

Le réactif d'hydrosulfite se prépare le plus ordinairement en faisant agir du zinc métallique sur du bisulfite de sodium.

1. Schützenberger avait attribué à l'acide hydrosulfureux la formule H^2SO^2 et au sel sodique la formule $NaHSO^2$. Des analyses délicates, en 1881 et 1900, conduisirent Bernthsen aux formules HSO^2 et $NaSO^2$. Les expériences synthétiques et analytiques de Moissan viennent tout récemment (*C. R.* 27 octobre 1902) de confirmer cette composition, en établissant que l'anhydride sulfureux décompose l'hydrure de sodium suivant la réaction précise : $2SO^2 + 2NaH = Na^2S^2O^4 + H^2$. L'acide hydrosulfureux doit donc s'écrire $H\ S^2O^4$; l'hydrosulfite de sodium anhydre $Na^2S^2O^4$ et l'hydrosulfite hydraté cristallisé $Na^2S^2O^4.2H^2O$.

On remplit presque entièrement un flacon avec une solution concentrée de bisulfite de sodium (50 grammes de bisulfite du commerce, à 35° de l'aréomètre Baumé, et 200 grammes d'eau) ; on y introduit du zinc en poudre ou en copeaux fins (5 grammes); on agite pendant quelques minutes. La réaction se termine à froid, sans dégagement de gaz; au bout de quinze à vingt minutes, il n'y a plus aucune odeur d'acide sulfureux. Il s'est fait un dépôt de sulfite double de zinc et de sodium et il reste une certaine quantité de ces sels en dissolution avec de l'hydrosulfite de sodium :

$$4NaHSO^3 + Zn = Na^2SO^3 + ZnSO^3 + Na^2S^2O^4 + 2H^2O.$$

On pourrait précipiter le reste des sulfites par l'alcool, dans lequel l'hydrosulfite seul est soluble; mais, pour les applications usuelles, il suffit de recueillir le liquide complexe, mélange d'hydrosulfite et de sulfites (ces derniers n'agissant pas sur la teinture d'indigo), et ensuite de filtrer et d'ajouter de l'eau, de manière à remplir entièrement le flacon. On préfère quelquefois précipiter l'oxyde de zinc en agitant avec un lait de chaux, qu'on y verse en léger excès; le liquide, faiblement alcalin, est alors moins altérable, tout en restant un réducteur énergique.

L'hydrosulfite a une grande avidité pour l'oxygène, qu'il fixe en se transformant en bisulfite de sodium :

$$Na^2S^2O^4 + H^2O + O = 2NaHSO^3.$$

Aussi décolore-t-il le permanganate et la teinture de tournesol ; il réduit énergiquement l'indigo bleu et le transforme en indigo blanc. Il ne se conserve pas longtemps, même en fiole bouchée, à l'abri de l'air, mais donne alors naissance à de l'hyposulfite.

Le pouvoir réducteur d'un hydrosulfite peut se mesurer au moyen de permanganate de potassium. Si l'on détermine aussi le soufre, en le transformant en sulfate de baryum et si l'on agit de même sur un sulfite, on trouve que, pour une égale quantité de soufre, le pouvoir réducteur de l'hydrosulfite est double de celui du sulfite.

Dans une solution de sel cuivrique, les hydrosulfites produisent, à froid, un précipité d'hydrure de cuivre et, s'ils sont en excès, du cuivre métallique ; ils forment aussi des précipités métalliques dans les sels d'argent, de plomb, de mercure, etc.

Le dosage de l'oxygène dissous au moyen de l'hydrosulfite de sodium et du carmin d'indigo peut se faire de deux façons, suivant que l'on cherche à obtenir sur place, avec des appareils faciles à transporter, des résultats simplement approximatifs, ou que l'on veut atteindre, au contraire, dans un laboratoire bien organisé, une grande exactitude de dosage. Nous décrirons successivement les deux méthodes.

1° *Procédé de Schützenberger et Girardin, mode opératoire.* — Préparé comme il vient d'être dit, le réactif devra être étendu d'eau, de telle sorte qu'il faille de 25 à 30 centimètres cubes du réactif pour décolorer 1 litre d'eau, aérée par agitation au contact de l'air. On conserve le réactif dans des flacons bien bouchés ; on peut ainsi s'en servir sans difficulté pendant un jour.

Dans un bocal de 1 litre et demi environ, où l'on peut remuer doucement le liquide par un agitateur à deux ailettes, on verse 1 litre de l'eau à essayer ; on lui donne une teinte bleue assez sensible avec du carmin d'indigo (sulfindigotate de sodium) ou avec du bleu d'aniline soluble de Coupier. Puis on fait couler peu à peu de l'hydrosulfite de sodium d'une burette graduée jusqu'à décoloration de la liqueur. On a soin de remuer aussi peu que possible la surface en contact avec l'air. La burette est munie d'un tube en caoutchouc avec pince de Mohr, terminé par un tube de verre effilé qu'on fait plonger dans l'eau du bocal ; elle a été amorcée d'avance avec de l'hydrosulfite, en sorte que la lecture sur le tube fait connaître immédiatement le volume de réactif employé.

On opère de même, et aussitôt après, sur 1 litre d'eau que l'on a préalablement agitée avec de l'air pendant quelques minutes et dont on prend la température. Connaissant, par la table de solubilité de l'oxygène dans l'eau, la quantité de gaz que renferme ce litre, on calcule aisément par une simple proportion celle de l'eau à examiner (Raulin).

En effet, si v et V sont les volumes d'hydrosulfite donnés par la lecture de la burette, qui ont successivement absorbé l'oxygène contenu dans 1 litre de l'eau naturelle et dans 1 litre d'eau bien aérée, on trouvera la quantité d'oxygène, qui est contenue dans l'eau soumise à l'essai, au moyen de la proportion :

$$\frac{x}{A} = \frac{v}{V} \qquad \text{d'où :} \qquad x = \frac{v}{V} \times A.$$

Le nombre A est calculé d'après la table des coefficients de solubilité de l'oxygène dans l'eau, à la pression atmosphérique, exprimant aux diverses températures le rapport du volume du gaz dissous au volume du liquide; on l'obtient en divisant par 5 le chiffre fourni par la table, car il faut tenir compte de ce que la pression spéciale de l'oxygène atmosphérique ne correspond qu'à un cinquième d'atmosphère. Nous donnons dans la table ci-dessous les valeurs de A pour toutes les températures entre 0 et 20°.

Température	Volume d'oxygène	Température	Volume d'oxygène
0°	8cc,23	11°	6cc,39
1°	8 02	12°	6 27
2°	7 82	13°	6 17
3°	7 62	14°	6 07
4°	7 44	15°	5 98
5°	7 26	16°	5 90
6°	7 09	17°	5 83
7°	6 93	18°	5 77
8°	6 78	19°	5 72
9°	6 64	20°	5 68
10°	6 51		

1° *Procédé de Schützenberger et Risler*[1]. — Ce procédé, bien plus précis que le précédent, grâce aux précautions prises contre les diverses causes d'erreur (action de l'air, inconstance du titre du liquide réducteur, pouvoir oxydant de l'indigo), permet, suivant les auteurs, d'obtenir une approximation de 1/20 de centimètre cube d'oxygène, en opérant sur 50 ou 100 centimètres cubes d'eau.

Le réactif est préparé de la même façon avec la poudre de zinc et le bisulfite de sodium étendu d'eau; mais le liquide

1. Association française pour l'avancement des sciences, Congrès de Lyon, 1893.

décanté est agité avec un lait de chaux (2 fois son volume), qui précipite l'oxyde de zinc. On filtre et conserve en flacons bien bouchés la liqueur légèrement alcaline, moins altérable que la liqueur acide et cependant très avide d'oxygène et réduisant avec énergie le carmin d'indigo.

Le carmin d'indigo (sulfindigotate de sodium) s'obtient simplement en dissolvant dans de l'eau chaude une dizaine de grammes de carmin en pâte, filtrant et ajoutant de l'eau jusqu'à former 1 litre. Cette solution se conserve et peut servir longtemps.

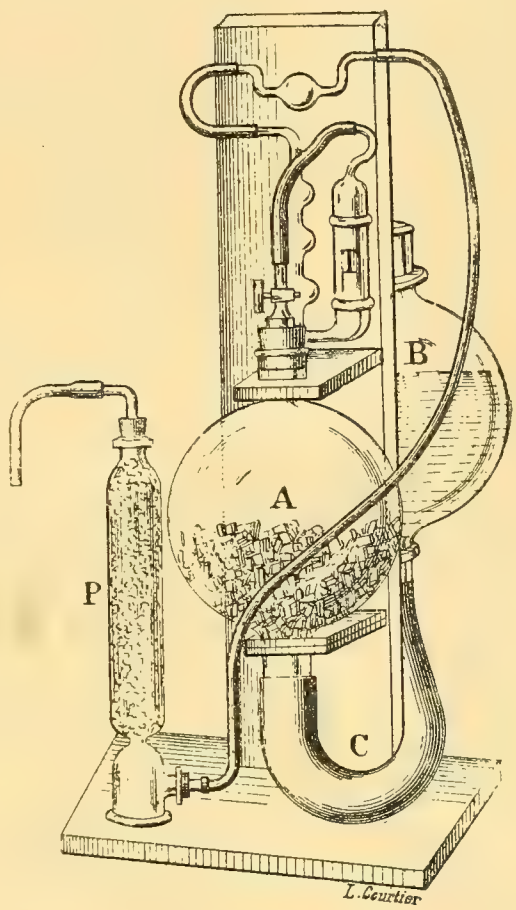

Fig. 4.

Le dosage de l'oxygène dissous doit se faire à l'abri de l'air, et l'expérience a montré qu'il ne suffisait pas de recouvrir d'une couche d'huile la surface du liquide ; on n'empêche que faiblement ainsi le passage et l'absorption de l'oxygène. L'appareil a donc été disposé de manière à opérer dans une atmosphère d'hydrogène pur.

On se sert à cet effet de deux ballons en verre épais A et B (*fig.* 4), reliés par un gros tube de caoutchouc C; l'un contient de l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau et peut être élevé ou abaissé à volonté ; l'autre est à demi rempli de morceaux de zinc. L'hydrogène dégagé par la réaction de l'acide sur le métal traverse un tube laveur T (eau et acide sulfurique) et un tube à potasse P, puis se rend dans le flacon à trois tubulures où se fait le dosage volumétrique.

L'une des tubulures, *a* (*fig.* 5), reçoit le tube coudé qui amène l'hydrogène ; une autre, *b*, porte deux tubes effilés com-

muniquant par des caoutchoucs avec deux burettes graduées. Des pinces de Mohr permettent de régler à volonté l'écoulement des liquides, qui sont de l'hydrosulfite de sodium dans l'une des burettes *h* et du carmin d'indigo dans l'autre *i*.

La troisième tubulure *c* porte également deux tubes étroits : l'un *d* pour la sortie de l'hydrogène, qui se fait à travers une petite couche d'eau, formant fermeture hydraulique; l'autre *e*, pour l'introduction de l'eau à essayer. Ce dernier tube descend jusqu'au fond du flacon et porte un robinet de verre et un bout vertical, sur lequel s'adapte un tube de caoutchouc porte-pince communiquant avec une pipette jaugée, *f*, de 50 à 100 centimètres cubes, qu'on remplit de l'eau sans la laisser au contact de l'air.

A côté de la burette *h* à hydrosulfite se trouve disposée dans l'appareil une burette auxiliaire *h'* qu'on remplit du même réducteur. L'introduction de celui-ci se fait par aspiration, afin d'éviter autant que possible l'action de l'air. Il est d'ailleurs contenu dans un flacon F, où il n'est en contact qu'avec du gaz d'éclairage, qu'on a fait passer sur une colonne de ponce imbibée de pyrogallate de sodium afin de le priver entièrement d'oxygène.

Pour faire un dosage, on verse dans le flacon de 50 à 100 centimètres cubes de la solution de carmin. On y introduit aussi 250 centimètres cubes d'eau tiède, à 50° environ. On remplit successivement la burette *i* de solution de carmin et les burettes *h* et *h'* d'hydrosulfite; on ajuste sur les tubes effilés les caoutchoucs des burettes *i* et *h*. Puis, avant de placer le bouchon *b*, on fait écouler de la burette auxiliaire *h'* assez d'hydrosulfite pour décolorer l'indigo du flacon. Le liquide prend une couleur jaune paille sous l'action du réducteur en léger excès. On ferme la tubulure *b* et on fait passer le courant d'hydrogène assez vivement pour balayer du flacon, en quelques minutes, tout l'air qu'il contenait. On amorce alors de liquide les deux tubes effilés communiquant aux burettes *h* et *i*. On remplit de l'eau à essayer la pipette graduée, on ajuste le caoutchouc et on amorce le tube adducteur.

Pendant ce temps, en général, le liquide du flacon se sera

réoxydé par l'air avant son expulsion et aura repris une teinte bleue; si cette coloration ne s'est pas produite, c'est que l'on avait mis un excès de réducteur; on fait couler un peu de

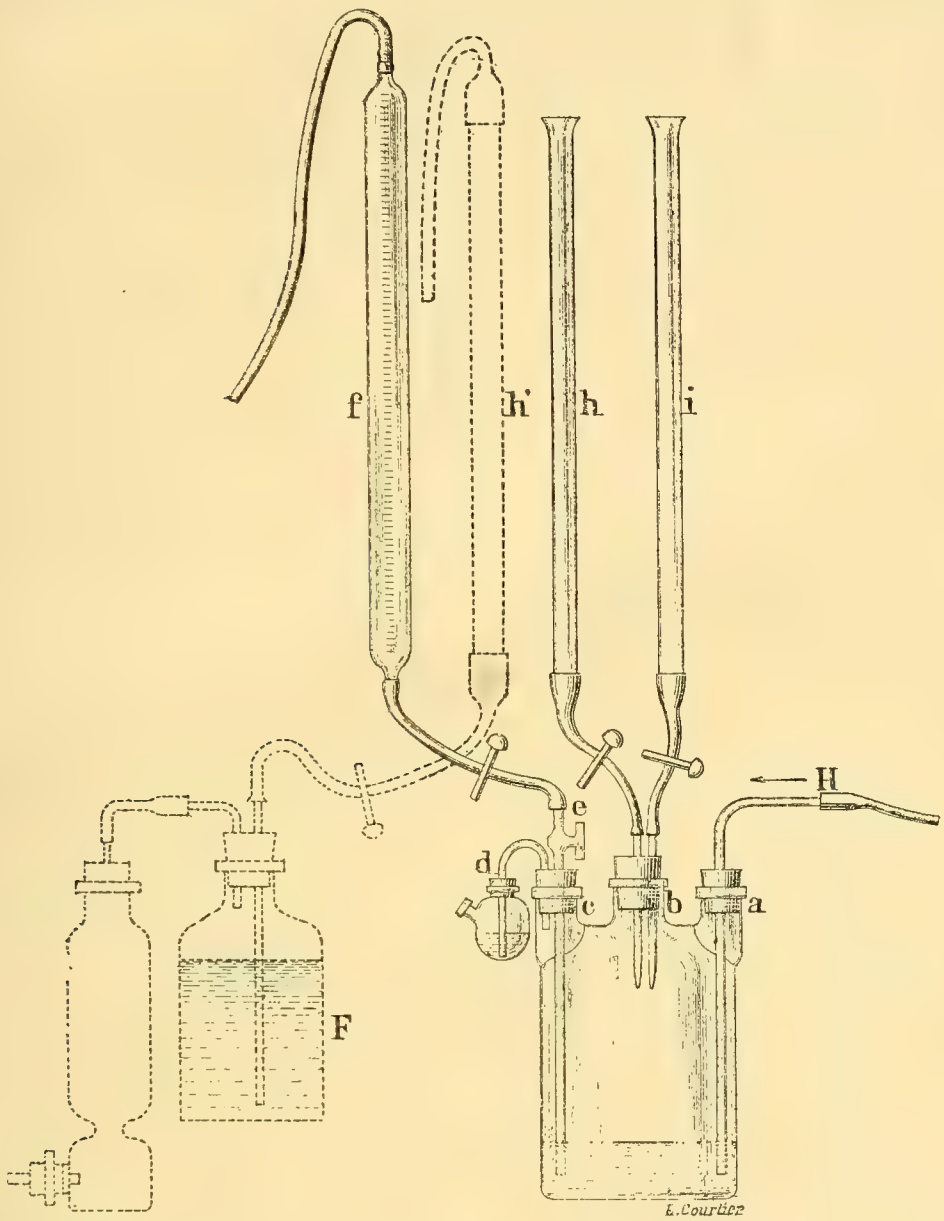

Fig. 5.

solution d'indigo jusqu'à ce que la coloration bleue apparaisse. Dans l'un et l'autre cas, on met l'expérience au point en décolorant exactement le liquide bleu par l'hydrosulfite de la burette *h*. Si le liquide ne se colore plus à la surface, on est sûr que l'air a été complètement expulsé.

On prend note du point où affleurent les liquides des burettes ; on fait couler 50 ou 100 centimètres cubes de l'eau à essayer,

tout en laissant l'hydrogène traverser lentement le flacon. La solution d'indigo est aussitôt colorée en bleu par l'oxygène dissous dans l'eau ; on fait couler très doucement l'hydrosulfite, en pressant légèrement sur la pince, d'une main, et donnant, de l'autre, un mouvement giratoire au flacon pour mêler les liquides. On note le volume v d'hydrosulfite.

On recommence une expérience toute semblable, en employant de l'eau aérée, que l'on vient de saturer d'oxygène à la température de l'expérience par agitation avec de l'air; on introduit le même volume de cette eau dans le flacon, après en avoir exactement décoloré le contenu, et on mesure le volume V d'hydrosulfite qu'il faut ajouter pour obtenir encore la décoloration de l'indigo.

La proportion d'oxygène se calcule comme précédemment, en se servant du tableau des solubilités de l'oxygène dans l'eau ; A étant la quantité dissoute dans 1 litre à la température et à la pression barométrique observées.

$$x = \frac{v}{V} \times A.$$

On pourrait aussi se servir d'une solution d'indigo exactement titrée par comparaison avec le sulfate de cuivre ammoniacal, qui perd la moitié de son oxygène sous l'action de l'hydrosulfite : $2CuO = Cu^2O + O$.

Mais on n'est pas aussi sûr de la correspondance des échelles.

Méthode du sel ferreux. — L'oxygène est absorbé très lentement par les sels de protoxyde de fer acides, surtout quand l'acide libre est un acide fort, comme l'acide sulfurique; il l'est beaucoup plus rapidement par les solutions neutres, et presque immédiatement quand le protoxyde de fer est mis en liberté par une base qui s'empare de l'acide sulfurique. On fait donc réagir, sur un volume d'eau déterminé, une solution titrée de sulfate double de fer et d'ammonium en présence de potasse. L'oxyde de fer hydraté se précipite et, en présence de l'oxygène dissous, se transforme partiellement en sesquioxyde. La quantité de protoxyde restant inaltérée est titrée par le perman-

ganate. La différence permet de calculer Fe^2O^3 formé, et, par conséquent, l'oxygène primitivement dissous.

Mode opératoire employé à l'Observatoire municipal de Montsouris. — Une pipette à double robinet d'environ 100 centimètres cubes à été remplie de l'eau à analyser, en la plongeant simplement dans cette eau, les robinets étant ouverts, puis fermés.

On la place entre les griffes d'un support, l'extrémité inférieure plongeant dans un verre, où l'on a versé 2 centimètres cubes d'acide sulfurique au demi.

Dans l'entonnoir qui surmonte la pipette, on introduit 2 centimètres cubes de potasse au dixième, que l'on fait passer dans le liquide en ouvrant avec précaution les robinets. Après avoir fermé les robinets et lavé soigneusement l'entonnoir, on introduit de la même façon 4 centimètres cubes de la solution ferreuse titrée. Si V est le volume intérieur de la burette, V — 6 centimètres cubes représente le volume d'eau sur lequel on opère. Au bout de quelques secondes, les oxydes de fer précipités se sont réunis au bas de l'appareil. On verse dans l'entonnoir 4 centimètres cubes d'acide sulfurique au demi et l'on ouvre seulement le robinet supérieur, ce qui permet l'introduction de l'acide par simple différence de densité.

Lorsque la dissolution des oxydes est obtenue, on verse le contenu de la pipette et l'eau de lavage dans un ballon, où l'on effectue le titrage par le permanganate du sel ferreux inaltéré.

Le volume du permanganate versé est retranché de celui qui correspond à la totalité du sel ferreux employé.

Pour déterminer exactement ce dernier volume, on verse dans un ballon 100 centimètres cubes de l'eau à essayer, 2 centimètres cubes de potasse au dixième, 4 centimètres cubes d'acide sulfurique au demi, puis 4 centimètres cubes de la solution du sulfate de fer et d'ammonium. Enfin on titre par le permanganate.

Le titre oxydimétrique exact du permanganate est déterminé à l'aide d'acide oxalique.

Méthode de G. Linossier[1]. — On opère d'une façon presque absolument semblable avec le tartrate ferreux, agissant comme réducteur en présence d'une solution de soude colorée en rose par une ou deux gouttes de phénosafranine pure.

Voici les détails de l'opération :

Dans un flacon de 500 centimètres cubes de capacité, et muni d'un robinet à sa partie inférieure, on introduit environ 400 centimètres cubes de mercure, 20 centimètres cubes de soude à 36° B., 20 centimètres cubes d'une solution à 20 0/0 de sel de Seignette, 1 ou 2 gouttes d'une solution alcoolique de phénosafranine, et l'on achève de remplir avec de l'eau.

On place sur le goulot un bouchon de caoutchouc percé de deux trous et on l'enfonce, en prenant soin d'expulser les bulles d'air qui pourraient rester emprisonnées dans le flacon. Cela fait, on introduit par les trous du bouchon la pointe d'une burette de Mohr remplie de sulfate ferreux titré, et la douille d'un entonnoir à robinet devant servir à l'introduction de l'eau. Il faut veiller à ce que l'extrémité de la burette et la douille de l'entonnoir soient exactement pleines de liquide.

En ouvrant le robinet du flacon tubulé, il ne doit s'échapper aucune goutte de mercure, si l'appareil est bien monté. On tourne légèrement le robinet de la burette et on laisse pénétrer une certaine quantité de sulfate ferreux jusqu'à disparition de la teinte rose due à la phénosafranine ; une quantité équivalente de mercure s'écoule par le robinet inférieur.

Il suffit alors d'introduire par l'entonnoir à robinet 50 centimètres cubes de l'eau à étudier, la coloration rose de la safranine reparaît ; en laissant couler la solution ferreuse titrée, on la détruit de nouveau ; le volume employé permet de fixer la proportion d'oxygène.

La solution ferreuse doit avoir été titrée d'une façon semblable avec de l'eau aérée, comme dans la méthode de Schützenberger. On l'obtient en dissolvant 3 grammes de sel cristallisé dans 1 litre d'eau contenant 10 centimètres cubes d'acide sulfurique.

1. *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 1891, t. V, p. 63.

Linossier fait observer que, pour obtenir du procédé toute la précision dont il est susceptible, il est bon de faire avec la même eau trois essais successifs et de ne prendre comme résultat définitif que le chiffre obtenu dans le dernier essai, les deux premiers étant généralement un peu faibles.

Les azotates et les azotites n'altèrent pas l'exactitude de la détermination ; les matières organiques, telles que l'urine, l'albumine ou une infusion de terre végétale, n'ont également aucune influence.

Le procédé est exact et l'opération rapide.

Méthode de Than et Winkler[1]. — Cette méthode est fondée sur l'oxydation par l'oxygène libre, à froid, de l'hydrate manganeux; l'oxyde supérieur ainsi formé se dissout dans l'acide chlorhydrique en donnant naissance à du perchlorure de manganèse, qui, s'il se trouve en présence d'iodure de potassium, met en liberté une quantité d'iode libre équivalente à la quantité d'oxygène absorbée. On dose l'iode libre, par la méthode de Bunsen, au moyen d'une solution titrée d'hyposulfite de sodium.

On se sert d'une solution de chlorure de manganèse renfermant environ 40 grammes de sel cristallisé ($MnCl^2 + 4H^2O$) dans 100 centimètres cubes.

La lessive de soude doit être complètement exempte de nitrite ; aussi n'emploie-t-on pas la soude du commerce, mais doit-on la préparer au moyen de carbonate de sodium (42 grammes par 100 centimètres cubes d'eau environ) et de chaux éteinte; on chauffe le liquide à l'ébullition dans une capsule d'argent, en évitant le contact des gaz du foyer, qui pourraient apporter un peu d'acide nitreux venant de la combustion dans l'air.

Il faut vérifier que les deux solutions de chlorure de manganèse et de soude caustique, acidifiées séparément par l'acide chlorhydrique, ne bleuissent pas l'amidon ioduré.

Pour l'examen des eaux exemptes de nitrites, on ajoute à la

1. *D. ch. G.*, t. XXI, p. 2843; et *Bull. Soc. Chim.*, 1889, 3e série, t. I, p. 147.

solution de soude environ 10 grammes d'iodure de potassium par 100 centimètres cubes.

On prend un flacon de 250 centimètres cubes environ, bouché à l'émeri; on le remplit jusqu'au goulot avec l'eau à essayer, dont on mesure le volume; puis, au moyen de pipettes à long bec très étroit, on injecte au fond du vase : d'abord 1 centimètre cube de la solution sodique d'iodure de potassium, puis 1 centimètre cube de la solution de chlorure de manganèse, sans aucune bulle d'air; on ferme le flacon et on le retourne plusieurs fois pour opérer le mélange.

On laisse déposer le précipité floconneux et on introduit avec la pipette 3 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur et concentré; en laissant sortir l'excédent du liquide, on rebouche le flacon et on agite de nouveau. Le précipité se dissout et la liqueur se colore en jaune par l'iode mis en liberté.

On titre l'iode au moyen d'une solution centinormale d'hyposulfite de sodium, telle, par conséquent, que 1 litre corresponde à 8 centigrammes d'oxygène ou $55^{cc},9$ à 0° et 760 millimètres. On devra donc compter, pour chaque centimètre cube du réactif, $0^{cc},0559$ d'oxygène et, si l'on désigne par V le volume de l'eau introduite, en prenant pour unité le litre, et par n le nombre de centimètres cubes de la solution d'hyposulfite, on aura le volume d'oxygène dissous, contenu dans 1 litre d'eau, exprimé en centimètres cubes, par la formule :

$$x = 55,9 \times \frac{n}{V}.$$

Lorsque l'eau renferme beaucoup d'acide carbonique, il se forme une proportion notable de carbonate manganeux, $MnCO^3$, qui ne se suroxyde pas à l'air; il est bon, en conséquence, d'employer 2 centimètres cubes de chlorure manganeux et de même 2 centimètres cubes de la solution sodique (au lieu de 1 centimètre cube).

Pour les eaux qui contiennent une proportion sensible de nitrites (plus de $0^{mg},1$ d'acide nitreux par litre), la méthode, pratiquée comme on vient de le dire, pourrait donner une sur-

charge en oxygène ; car l'acide azoteux, en présence de l'acide iodhydrique, produit de l'iode libre et du bioxyde d'azote :

$$HAzO^2 + HI = I + H^2O + AzO,$$

et celui-ci, en présence de l'air et de l'eau, s'oxyde en donnant des acides azoteux et azotique :

$$2AzO + 2O + H^2O = HAzO^2 + HAzO^3 ;$$

il peut donc y avoir fixation de l'oxygène pris à l'air.

Winkler recommande, pour éviter cette cause d'erreur, de n'introduire la solution d'iodure de potassium que lorsqu'on a déjà redissous par l'acide chlorhydrique le précipité formé par la soude et le chlorure manganeux. Le perchlorure de manganèse produit réagit à froid sur l'acide azoteux, qu'il transforme en acide azotique ; il y a donc diminution sur la quantité d'iode mis en liberté. Mais, d'autre part, le perchlorure de manganèse oxyde également les matières organiques contenues dans l'eau.

La résultante de ces deux causes d'erreur en sens opposés peut être corrigée moyennant deux autres essais : l'un est fait sur un même volume de l'*eau à essayer*, mais que l'on a *saturée d'air* à la température ordinaire, l'autre sur un égal volume d'eau *distillée pure*, également *saturée d'air* dans les mêmes conditions ; la différence des volumes d'hyposulfite employés dans ces deux essais donne la correction à appliquer au premier essai, puisqu'elle correspond à l'effet simultané des azotites et des substances organiques. Elle correspond souvent à plus de 2 centimètres cubes d'oxygène par litre dans les eaux naturelles.

La méthode présentée par Max Müller et L. Chalamay, semblable à la précédente, n'en diffère que par l'emploi de sulfate de manganèse à la place de chlorure.

Procédé de J. C. Thresh[1]. — Ce procédé est fondé sur la mise en liberté de l'iode, soit par l'oxygène de l'air, soit par l'oxygène dissous, lorsque l'on acidifie par l'acide sulfurique

1. *Journal of the Chemical Society*, 1890; — *Moniteur scientifique*, 1891, V, p. 281.

l'eau à examiner, après y avoir introduit une quantité connue de nitrite de sodium et de l'iodure de potassium en excès. On évite avec grand soin le contact de l'air. On détermine par une solution titrée d'hyposulfite en présence d'empois d'amidon l'iode mis en liberté, et, en retranchant ce qui correspond au nitrite ajouté, on a, par l'hyposulfite, la mesure de l'oxygène qui est entré en réaction par l'intermédiaire de l'acide azoteux.

L'auteur conseille de laisser la réaction se faire pendant une durée de temps uniforme, quinze minutes. Il faut faire une correction pour les eaux qui contiennent elles-mêmes des nitrites et donnent de l'iode libre, par suite de l'action de l'air et de l'eau :

$$2AzO + O + H^2O = 2HAzO^2.$$
$$2HAzO^2 + 2HI = 2AzO + 2H^2O + 2I.$$

Ce procédé, qui, pour donner de bons résultats, doit être pratiqué d'une façon très uniforme, est certainement moins bon que celui de Schützenberger.

C. **Dosage de l'oxygène combiné.** — On peut, dans certains cas, faire directement le dosage de l'oxygène contenu dans un oxyde, en soumettant cet oxyde à la réduction par l'hydrogène, à température plus ou moins élevée.

La différence de poids avant et après la réduction fait connaître la quantité d'oxygène enlevé, s'il n'y a pas d'autre cause de perte de poids (humidité, eau combinée, acide carbonique, matières organiques, etc.). Il est bien entendu que l'on doit employer l'hydrogène pur, afin de n'avoir pas de dépôt de substances étrangères, et éviter que le courant gazeux puisse donner lieu à aucun entraînement.

Le résultat trouvé fait alors connaître : ou la totalité de l'oxygène combiné, comme cela a lieu pour les oxydes de fer, réduits à l'état de fer métallique, pour l'oxyde d'étain naturel, etc. ; ou une partie de l'oxygène, si le produit de la réduction est un oxyde déterminé, comme il arrive pour tous les oxydes de manganèse, qui sont ramenés à l'état de protoxyde MnO par l'action de l'hydrogène.

On peut aussi retenir la vapeur d'eau formée dans un tube pesé, contenant de la ponce sulfurique; l'augmentation de poids du tube fait alors connaître le poids de l'eau p; celui de l'oxygène s'en déduit par la formule:

$$O = \frac{8}{9} p = 0{,}8889\, p.$$

Cette dernière méthode permet de déterminer l'oxygène, même dans le cas où il y aurait perte de poids de la matière par décomposition de carbonates, le gaz carbonique n'étant pas retenu avec l'eau.

Si la substance examinée perd à la fois de l'eau et de l'oxygène par calcination dans un courant d'hydrogène, on peut encore, théoriquement du moins, déterminer la portion qui revient à chacune de ces causes de perte, en pesant avec exactitude, avant et après l'expérience, d'une part la nacelle contenant l'oxyde hydraté, d'autre part le tube desséchant. L'écart entre la perte de poids de l'une et le gain de l'autre correspond à l'hydrogène qui s'est combiné à l'oxygène enlevé à l'oxyde. Mais on est exposé à des erreurs importantes, puisque une erreur faite sur le poids de l'hydrogène conduit à une erreur huit fois plus grande sur celui de l'oxygène correspondant.

Dans certaines circonstances spéciales, on peut dégager et recueillir l'oxygène en excès sur le protoxyde. Par exemple, dans les oxydes de manganèse, on peut, au moyen de l'acide sulfurique étendu et de l'eau oxygénée, dégager une quantité d'oxygène gazeux égale au double de l'oxygène en excédant sur MnO et mesurer le volume gazeux.

Dans un grand nombre de cas, on détermine l'*état d'oxydation* d'un corps, quelquefois solide, plus souvent en dissolution, en le faisant passer à un autre état d'oxydation, supérieur ou inférieur au premier, mais bien défini, au moyen d'oxydants ou de réducteurs appropriés. Ce sont les procédés qu'on désigne sous le nom de *procédés oxydimétriques* ou *procédés volumétriques par oxydation et réduction;* nous en avons exposé le principe, tome I, page 809.

EAU

$H^2O = 18.$

DOSAGE DE L'EAU

Nous avons déjà exposé, dans le tome I de cet ouvrage (p. 487-505), les procédés et les appareils au moyen desquels on effectue la dessiccation des corps, c'est-à-dire l'expulsion de l'eau à différentes températures et dans des circonstances diverses. Nous n'aurons pas à y revenir ici ; mais nous indiquerons les méthodes générales de dosage de l'eau, avec quelques exemples à l'appui.

Ce dosage est parfois difficile ; il ne peut même, dans certaines occasions, se faire que par différence totale, et alors la détermination de l'eau se trouve entachée de la somme algébrique de toutes les erreurs de l'analyse. Autant que possible, il convient de faire le dosage, ou par la perte de poids direct de la matière soumise à la dessiccation, ou par la pesée directe de l'eau dégagée.

Il y a lieu de distinguer quatre cas, selon qu'on doit doser l'eau dans les minerais ou matières minérales naturelles, dans les acides, dans les bases ou enfin dans les sels.

I. **Dans les matières minérales naturelles.** — On a très souvent à doser à part : l'humidité ou eau hygrométrique (*A*) et l'eau combinée (*B*).

A. L'*humidité* s'obtient en déterminant la différence des poids de la matière avant et après la dessiccation, celle-ci étant opérée dans des conditions telles qu'il n'y ait pas d'autre perte que celle de l'eau. Le plus souvent on se sert d'une étuve à 100°, 110° ou 120° ; quelquefois aussi on emploie un courant d'air sec, ou avec extraction de l'air et de la vapeur d'eau par la trompe ou la machine pneumatique à la température ordinaire, s'il y a des substances organiques bitumineuses qui puissent être altérées à la température de 100°. Dans tous les

cas, il faut laisser refroidir dans un dessiccateur, afin d'effectuer la pesée sur la substance revenue à la température ordinaire, sans qu'elle ait pu reprendre d'humidité au contact de l'air extérieur.

Sur le carreau des mines, à défaut d'étuve, on se sert quelquefois d'une pelle sur laquelle on chauffe plusieurs centaines de grammes de minerai (parfois 500 gr.), en le retournant de temps en temps pour chauffer le tout également. On ne peut compter que sur une approximation grossière, d'autant plus qu'il peut y avoir perte d'eau combinée, de soufre, d'arsenic, etc.

Il est bien préférable d'envoyer une prise d'essai dans un flacon bouché à l'émeri ou cacheté à un essayeur, qui, au laboratoire, fera la détermination exacte de l'humidité. Elle peut avoir une grande importance dans les ventes et achats de minerais, à raison de la quantité de minerai sur laquelle porte le marché.

B. L'*eau combinée* se détermine le plus souvent par la *perte de poids* de la matière (préalablement débarrassée de l'humidité, s'il y a lieu, par dessiccation), pesée, puis soumise à une température suffisante et pesée de nouveau.

Premier cas. — Supposons que la matière à examiner puisse être chauffée au rouge sans perdre d'autre élément que l'eau et sans absorber d'oxygène, comme, par exemple, l'argile, la magnésite, le peroxyde de fer hydraté à gangue de quartz ou d'argile, etc.

On en place le poids voulu, de 1 jusqu'à 5 grammes, dans un creuset de platine ou de porcelaine taré ; on chauffe progressivement dans le moufle, sur un fourneau ou sur un brûleur à flamme oxydante, et on maintient au rouge pendant un temps suffisant; puis on enferme rapidement le creuset dans un dessiccateur et on ne pèse qu'après refroidissement complet. On s'assure, par une nouvelle calcination, à température au moins aussi élevée, qu'il n'y a pas de nouvelle perte de poids et, aprés deux pesées concordantes, le poids donne l'eau combinée.

Il faut chauffer jusqu'au blanc, en se servant de la soufflerie, certains silicates qui abandonnent très difficilement la totalité de l'eau combinée, comme le talc, la néphrite, etc.

On se sert d'un creuset couvert ou d'un matras pour les matières qui peuvent décrépiter ou se boursoufler et, dans le cas du matras, on entraîne l'atmosphère humide par un courant d'air sec.

Deuxième cas. — Si la substance est de nature à perdre, au rouge, certains éléments volatils (CO^2, H^2SO^4, SiF^4,...), on peut employer des procédés variés.

On cherche à chasser l'eau, sans produire d'autre décomposition, en chauffant au bain d'eau ou d'huile et s'aidant, au besoin, d'un courant d'air sec, et on règle la température d'après un thermomètre. On ne doit s'arrêter qu'à deux pesées concordantes.

On retient, s'il se peut, l'élément volatil en mélangeant préalablement la substance avec une quantité suffisante d'une autre substance capable de le retenir.

On fixera, par exemple, l'anhydride sulfurique d'un sulfate décomposable, au moyen d'oxyde ou d'hydrate de plomb ajouté en grand excès et dont on devra connaître le poids après calcination.

On pourra, suivant Stolba, retenir les éléments du fluorure de silicium dans la calcination d'un fluosilicate, en mêlant celui-ci très intimement avec un excès de magnésie calcinée et chauffant peu à peu jusqu'au rouge ; il se fait de la silice et du fluorure de magnésium, et la perte de poids correspond à l'eau seulement (si l'oxyde métallique éliminé ne se suroxyde pas à l'air).

On peut enfin déterminer, par la perte de poids, la somme des poids de l'eau et de l'élément volatil, l'anhydride carbonique, par exemple, pourvu qu'il n'y ait pas de changement dans l'état d'oxydation des métaux pendant la calcination ; par une seconde expérience, on dosera l'anhydride carbonique, et on aura, par différence, le poids de l'eau expulsée.

Cette méthode pourra réussir avec des hydrates métalliques,

des silicates hydratés et du calcaire ; mais, si l'on avait affaire à un mélange de calcaire et de gypse, il serait préférable de chauffer seulement vers 200°, pour déshydrater le sulfate sans décomposer le carbonate.

Dans le cas où la substance hydratée serait capable de fixer ou de perdre de l'oxygène pendant la calcination, il faudrait, pour en tenir compte, connaître la quantité de ce gaz absorbée ou cédée, par suite du changement d'état d'oxydation. On peut le faire dans différents cas. Par exemple, on sait que le carbonate de fer passe à l'état de Fe^3O^4 par calcination à l'abri de l'air et à l'état Fe^2O^3 par calcination à l'air ; le dosage du fer permettra donc de calculer l'oxygène du composé final, qui se trouve en sus de FeO (soit p). Le peroxyde de manganèse est toujours ramené par la calcination à l'état Mn^3O^4 ; on pourra donc calculer l'oxygène perdu (soit p'). Si, de plus, on détermine CO^2 des carbonates par une opération spéciale (soit p''), on aura tous les éléments de correction pour déterminer, d'après la perte de poids totale (P), la proportion de l'eau dégagée :

$$\text{Aq.} = \text{P} + p - p' - p''.$$

Lorsque l'on a affaire à des mélanges complexes renfermant des combinaisons en partie volatiles ou décomposées par la chaleur, comme des chlorures ou des fluorures, ou à des minerais sulfurés, arsenicaux ou antimoniaux, on ne pourra espérer, en général, qu'une médiocre approximation de l'eau combinée.

Dans un certain nombre de cas, on cherche à *peser directement l'eau* expulsée par la chaleur, tantôt pour s'assurer si la perte de poids trouvée s'applique seulement à l'eau, tantôt parce qu'on sait que la substance doit perdre d'autres éléments.

On place alors la matière exactement pesée dans une ampoule de verre difficilement fusible (*fig.* 6). Le tube AB a été bien séché à l'avance et pesé avec la matière. Il est suivi d'un tube pesé CD à deux boules (dont la dernière est garnie de chlorure de calcium bien desséché). Un tube à chlorure de calcium,

placé en avant de AB. dessèche l'air, dont le passage est déterminé soit par un gazomètre, soit par un aspirateur. Dans ce cas, un dernier tube empêche que l'humidité puisse revenir jusqu'au tube pesé CD.

On chauffe avec précaution, pour ne pas altérer le bouchon, l'extrémité B du tube, et on porte la boule au rouge sombre

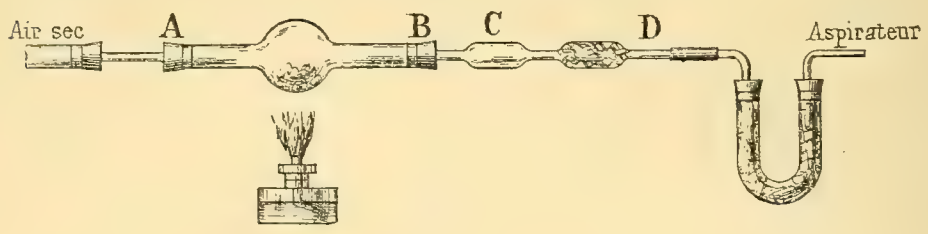

Fig. 6.

avec la lampe à alcool, de manière à bien expulser l'eau.

L'augmentation de poids de CD après refroidissement fait connaître l'eau retenue par le chlorure de calcium. On peut la comparer à la perte de poids du tube AB.

Quelquefois, pour éviter l'emploi d'un gazomètre ou d'un aspirateur et de tubes desséchants, on dispose en avant du tube à condensation CD un tube fermé, au fond duquel on place du carbonate de plomb parfaitement desséché et, ensuite, la matière pesée, seule ou mêlée et même recouverte de carbonate. On chauffe et on oblige toute la vapeur à passer sur le chlorure de calcium, en dégageant du gaz carbonique par l'action de la chaleur sur le carbonate de plomb.

Quand l'oxyde de plomb ne suffit pas pour retenir les substances volatiles (l'acide borique, par exemple), on mêle la substance à du *bicarbonate de sodium* bien sec.

II. **Dans les sels.** — L'eau peut exister dans les sels sous trois états différents : eau *hygrométrique*, eau de *cristallisation*, eau *combinée*.

L'*eau hygrométrique* ou interposée entre les lamelles cristallines se détermine en pulvérisant le sel et plaçant sous la cloche de la machine pneumatique, jusqu'à ce que deux pesées successives indiquent le même poids.

Pour les sels dont l'eau de cristallisation est retenue avec peu d'énergie, on peut craindre d'en enlever une partie par dessiccation dans le vide. Il est bon d'observer au microscope si tous les grains cristallins ont bien conservé leur apparence première.

L'*eau de cristallisation* est souvent difficile à obtenir exactement. En général, on dessèche à une température supérieure à 100° ; il faut chercher par tâtonnements la température convenable pour expulser toute l'eau de cristallisation, sans enlever d'eau de combinaison. On opère sur un bain de sable, un bain d'huile, quelquefois au milieu de chlorures alcalins fondus ou même dans un bain métallique en fusion, à des températures de plus en plus élevées, parfois avec l'aide d'un courant d'air sec, et on vérifie, après la pesée, si le sel se dissout purement et simplement, sans qu'il se produise aucun phénomène de combinaison avec l'eau.

L'*eau combinée* se calcule presque toujours par différence, en dosant l'*eau totale* et retranchant l'*eau hygrométrique* et l'*eau de cristallisation*. L'eau totale s'obtient par calcination, soit en évaluant la perte de poids, soit en recueillant l'eau dégagée dans un tube à chlorure de calcium. Pour les sels décomposables, il faut doser séparément l'acide et la base ; les erreurs de ces dosages se reportent sur l'eau combinée.

Certaines substances hydratées, notamment certains sels préparés artificiellement, perdent de l'eau à la température ordinaire, les uns dans l'air desséché, d'autres même dans l'air atmosphérique. Le sulfate de magnésium et le sulfate de sodium offrent des exemples de ces phénomènes. Si l'on veut les peser exempts d'humidité, mais avec toute leur eau de cristallisation, il faut les écraser et presser la poudre entre plusieurs feuilles doubles de papier buvard. On pourra laisser entre deux feuilles de papier les sels qui ne perdent pas d'eau dans l'air ordinaire ; ils achèveront ainsi de se dessécher. Quant aux autres, qui ne peuvent se conserver à l'air sans s'effleurir, ils devront être comprimés une seconde fois dans du papier à filtre sec, puis enfermés aussitôt dans un flacon bien bouché,

où ils pourront se conserver à l'abri de l'air, dans une atmosphère humide.

III. **Dans les acides.** — On peut opérer le dosage de l'eau, soit directement, au moyen de deux pesées successives, soit par différence, en déterminant l'acide contenu dans la solution plus ou moins diluée.

A. *Dosage direct de l'eau.* — S'il s'agit d'un acide fort, on mêle à la solution pesée un excès d'une base forte, telle que l'oxyde de plomb, capable de former avec l'acide un sel anhydre, bien stable à la température nécessaire pour l'expulsion complète de l'eau ; on laisse la combinaison se produire, puis on évapore l'eau en excès, on calcine le sel, enfin on prend le poids de la matière devenue anhydre. P étant le poids de la solution mise en œuvre, P′ le poids de l'oxyde de plomb ajouté, ϖ le poids final de la matière sèche, le poids de l'eau expulsée sera :

$$p = P + P' - \varpi.$$

Le poids de l'anhydride correspondant à l'acide sera $P - p$ ou $\varpi - P'$; les proportions, en centièmes, d'eau et d'anhydride seront : $100 \frac{p}{P}$ et $100 \frac{P - p}{P}$.

Les détails de l'opération pourront varier avec la nature de l'acide. On se sert d'un creuset de porcelaine, qu'on chauffe au rouge pour en chasser toute humidité avant de le tarer ; puis, on y verse la solution acide et on pèse ; on ajoute la litharge porphyrisée et desséchée et on pèse de nouveau ; on laisse digérer à froid pendant quelques heures, si l'acide est volatil ; ou bien on accélère en chauffant un peu, s'il n'y a pas de perte à craindre ; on évapore ensuite lentement pour ne pas avoir de projections ; quand la matière est sèche, on calcine au degré convenable, et, s'il se peut, on va jusqu'à fusion, pour être plus sûr de ne laisser que la combinaison plombeuse avec un excès de litharge, mais sans eau, ni anhydride carbonique.

Pour l'acide azotique, il convient de chauffer avec beau-

coup de précaution, dans la crainte de décomposer partiellement le sel de plomb.

Si l'acide est faible et incapable de se combiner à froid ou à température modérée avec la litharge porphyrisée, comme l'acide borique, il faudra remplacer cette matière par de l'hydrate de plomb, préparé par précipitation d'une solution étendue d'azotate de plomb par l'ammoniaque et par dessiccation à la température ordinaire. En chauffant dans un creuset de porcelaine taré un poids connu de cet hydrate jusqu'à fusion, on détermine le poids d'oxyde de plomb anhydre qui lui correspond.

On opère, d'ailleurs, de la même façon, en laissant digérer pendant un jour le poids P de la solution acide avec un poids P″ de l'hydrate plombeux, que l'essai spécial a montré correspondre à un poids P′ d'oxyde de plomb; puis on évapore doucement et on chauffe sans dépasser le rouge sombre. On trouve le poids ϖ de résidu anhydre, et l'on a, comme précédemment, la quantité d'eau exprimée par $P + P' - \varpi$ et le poids de l'anhydride par $\varpi - P'$.

Le même procédé pourrait être utilisé pour la détermination de l'eau dans les solutions aqueuses d'hydracides; mais il est dans ce cas, moins sûr que le procédé suivant, fondé sur le dosage de l'acide.

B. *Détermination de l'eau par différence.* — On emploie ce procédé, lorsque l'acide peut se doser aisément et avec exactitude. Le dosage de l'acide doit être fait : soit par précipitation (acide sulfurique à l'état de $BaSO^4$; acide oxalique, à l'état de CaC^2O^4; acide chlorhydrique, à l'état de AgCl, etc...), soit par un procédé volumétrique spécial (acide oxalique par $K^2Mn^2O^8$...) ou par un procédé acidimétrique (t. I, p. 804).

La détermination de l'eau se fait par différence d'après le dosage de l'acide, effectué sur un poids ou un volume connu de la solution aqueuse.

IV. **Dans les bases.** — A. *Dosage direct.* — La détermination de l'eau est très simple pour un oxyde métallique, qui perd

son eau par la chaleur sans être décomposable et sans avoir aucune tendance à absorber l'oxygène ou l'acide carbonique.

L'*eau hygrométrique* s'obtient en desséchant un poids donné sous la cloche de la machine pneumatique ou bien à 100°, à l'étuve ou au bain de sable ; l'*eau totale*, en calcinant à une température assez élevée ; l'*eau combinée* s'obtient par différence.

Cette méthode simple donne de bons résultats pour la chaux, la magnésie, les oxydes de plomb, de cuivre, etc. ; mais elle ne convient pas pour les bases qui retiennent l'eau combinée (alcalis, baryte, strontiane) ou ne la perdent que difficilement, ni pour celles qui peuvent se suroxyder ou, se carbonater à l'air, ou perdre de l'oxygène. On dose alors l'oxyde, pour avoir l'eau totale par différence ; et, d'autre part, on détermine l'eau hygrométrique, s'il se peut, afin de fixer la proportion d'eau combinée.

Lorsque l'on a affaire à une base, dont le *sulfate* est neutre, anhydre et stable au-dessus du rouge sombre, on peut arriver à peser ce sulfate et calculer le poids de la base. On place un poids P dans un creuset de platine ou de porcelaine taré ; on ajoute de l'acide sulfurique en petit excès, on laisse digérer à froid, puis on évapore lentement jusqu'à sec et on calcine au-dessus du rouge sombre, en ayant soin d'éviter toute projection. On pèse après refroidissement (ϖ) et on calcule le poids de l'oxyde anhydre (p) ; l'eau se déduit par différence ($P - p$).

Avec les alcalis, on a quelque peine à obtenir les sulfates bien neutres ; on peut alors employer la *silice* au lieu de l'acide sulfurique. On se sert de silice pure, préparée par voie humide ; on en prend un poids environ cinq fois égal à celui de l'alcali hydraté. On sait le poids exact de silice anhydre fourni par un poids donné de silice desséchée, en pesant aussitôt après calcination, à cause de ses propriétés hygrométriques. On a mis dans un creuset de porcelaine taré (avec une spatule comprise dans la tare) un poids P de l'alcali à essayer, de l'eau pour le dissoudre et le poids P′ (environ 5 fois égal à P) de silice sèche ; on laisse digérer en agitant et on évapore

lentement, puis on calcine jusqu'au rouge vif et on pèse après refroidissement (ϖ). La différence $P + P' - \varpi$ est le poids de l'eau contenue dans P d'alcali.

Pour que le résultat soit exact, il faut que la silice ait pu s'emparer de tout l'alcali, avant la température où il y aurait entraînement de l'alcali par la vapeur d'eau; c'est ce qui oblige à employer la silice préparée par voie humide et en grand excès; si l'alcali hydraté contenait de l'acide carbonique, il faudrait le *doser à part et le retrancher* de la perte de poids $P + P' - \pi$.

B. *Détermination par différence.* — La détermination de l'eau peut se faire dans les bases hydratées, comme dans les acides, en dosant la base et concluant l'eau par différence. L'une des solutions les plus faciles consiste dans le dosage par la *méthode alcalimétrique*, qui a été exposée dans le tome I, page 807.

EAU OXYGÉNÉE

OU PEROXYDE D'HYDROGÈNE

$H^2O^2 = 34.$

Découverte par Thénard, en 1818, l'eau oxygénée avait été longtemps considérée comme une substance d'origine purement artificielle, d'une préparation et d'une conservation difficiles; mais on s'est assuré depuis, grâce aux réactions analytiques très sensibles trouvées par Schœnbein, qu'elle prend naissance, dans un grand nombre de circonstances et, d'une façon générale, toutes les fois qu'une oxydation lente se produit à basse température. On a observé dans la décomposition des substances organiques ou dans l'oxydation des métaux au contact de l'air humide; il s'en fait même un peu à température élevée et l'on en trouve de petites quantités dans les produits de la combustion du gaz d'éclairage sur une surface froide que l'on introduit dans la flamme.

Les expériences de Paul Bert et de Paul Regnard (1882) ont montré que l'eau oxygénée peut être employée en médecine comme antiputride, comme désinfectant, et, depuis, elle a été utilisée à ce titre par la chirurgie. Elle a, en effet, l'avantage d'être sans odeur et sans action toxique ; mais il faut prendre garde à l'acide libre qu'elle contient habituellement (Riche[1]).

Les emplois industriels de l'eau oxygénée consistent surtout dans des opérations de blanchiment de différentes substances, notamment l'ivoire, les os, la corne, les cheveux, les plumes, la soie, la paille. On emploie des bains neutres, quelquefois légèrement acides ; d'autres fois on termine en rendant le bain un peu alcalin, soit par l'ammoniaque soit par la soude ou le silicate de soude, ou en exposant à la lumière les objets mouillés d'eau oxygénée, ou encore en faisant agir alternativement la lumière solaire et l'eau oxygénée.

On sait que la restauration des tableaux noircis par l'action de l'hydrogène sulfuré sur la céruse est fondée également sur l'action oxydante de l'eau oxygénée ; le sulfure noir de plomb est transformé en sulfate blanc, en sorte que la teinte primitive de la céruse se trouve rétablie (Thénard).

RÉACTIONS CHIMIQUES ET CARACTÈRES DE L'EAU OXYGÉNÉE

1° L'eau oxygénée est décomposée avec dégagement d'oxygène par divers corps, qui ne paraissent subir eux-mêmes aucune modification : le noir ou la mousse de platine, la poudre fine de rhodium, d'or, d'argent, de charbon, de peroxyde de manganèse, etc. La décomposition, dans ces circonstances, est attribuée à l'air condensé, dans les matières pulvérulentes (Gernez) ; mais elle est également produite par la fibrine.

2° Dans beaucoup de cas, il y a oxydation des corps qui produisent la décomposition : l'arsenic, le sélénium, le molybdène, le tungstène sont transformés en acides ; le potassium, le sodium, le magnésium, le fer, etc. en oxydes hydratés ; divers sulfures métalliques (d'arsenic, de fer, de cuivre, de plomb, etc.)

1. *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 1885, II, p. 505.

en sulfates. L'ammoniaque se convertit, par oxydation, en azotite et azotate d'ammonium.

Les sels ferreux sont transformés en sels ferriques par l'eau oxygénée, soit en liqueur neutre, soit en liqueur acide.

Les sels manganeux ne sont pas suroxydés en solution acide ; mais, si on sursature par l'ammoniaque ou par un alcali, il y a formation d'un oxyde salin brun ou noir, qui, à l'ébullition prend la composition Mn^6O^{11} (Carnot).

Plusieurs hydrates de protoxydes sont convertis en hydrates de peroxydes par l'action de l'eau oxygénée ; ainsi l'eau de baryte donne du bioxyde hydraté $BaO^2.2H^2O$. On obtient de même des peroxydes de calcium, de magnésium, de zinc, en employant l'eau oxygénée et l'ammoniaque.

De même on convertit les acides molybdique et tungstique en acides permolybdique et pertungstique.

Avec les peroxydes de métaux alcalins et alcalino-terreux, il paraît se faire des combinaisons telles que $BaO^2.H^2O^2$ ou $Na^2O^2.H^2O^2$, combinaisons beaucoup plus instables que l'eau oxygénée. On explique par là que l'eau oxygénée soit très altérable, quand elle renferme des alcalis.

3° Uncertain nombre de composés oxygénés se décomposent eux-mêmes, en même temps qu'ils produisent la décomposition de l'eau oxygénée. Cette action semble due, en général à la formation d'un composé suroxygéné instable, dont la destruction ultérieure entraîne la réduction finale des deux éléments du composé.

Ainsi les oxydes d'argent, d'or, de mercure, le bioxyde de plomb, produisent de semblables décompositions. Elles s'obtiennent aussi avec une solution ammoniacale d'azotate d'argent, qui dépose de l'argent métallique (Weltzien), ou avec une solution alcaline de cuivre, qui éprouve une réduction par l'eau oxygénée (Hanriot).

Il y a décomposition réciproque de l'ozone et de l'eau oxygénée, lorsqu'ils se trouvent réunis, et formation d'eau simple et d'oxygène :

$$H^2O^2 + O^3 = H^2O + 4O.$$

Des réactions analogues s'observent avec le permanganate ou avec le bichromate de potassium. En solution neutre, il y a effervescence et en même temps réduction du permanganate et dépôt brun d'hydrate manganique ; avec le bichromate, il y a effervescence et coloration de la liqueur en brun, mais ensuite régénération du bichromate, à moins que l'on ne fixe l'état intermédiaire par l'addition d'ammoniaque, qui produit un précipité jaune chamois renfermant de l'acide chromique, du sesquioxyde de chrome et de l'eau oxygénée (Berthelot).

Si la solution est acidifiée par un acide fort (H^2SO^4 ou HCl), il se produit, avec le permanganate rose, une décoloration immédiate avec réduction à l'état de sel manganeux ; avec le bichromate, il y a formation d'une combinaison d'eau oxygénée et d'acide perchromique bleue, soluble par l'éther, et ensuite réduction à l'état d'eau simple et de sel de sesquioxyde de chrome, avec dégagement d'oxygène.

La proportion de permanganate ou celle du bichromate décomposé est en rapport exact avec celle de l'oxygène disponible de l'eau oxygénée.

Ainsi l'acide chromique est réduit à l'état de sesquioxyde de chrome par l'eau oxygénée dans une solution acide et, tout au contraire, dans une liqueur alcaline ou ammoniacale, l'hydrate de sesquioxyde de chrome est suroxydé par l'eau oxygénée et transformé à chaud en chromate alcalin ou ammoniacal (Carnot).

Le ferricyanure de potassium éprouve, de la part de l'eau oxygénée, une réduction, qui se manifeste aisément en présence d'un sel ferrique. Dans un mélange très étendu de *chlorure ferrique* et de *ferricyanure de potassium*, si l'on verse un peu d'eau oxygénée, il se produit aussitôt une coloration bleue ; le composé formé est du bleu de Prusse, dû à la réaction du sel ferrique sur le ferrocyanure résultant d'une réduction du ferricyanure primitif. Une très petite quantité d'eau oxygénée peut être ainsi reconnue par la coloration bleue de la liqueur (Schœnbein, Weltzien).

La peroxydation d'un *sel ferreux* peut aussi servir de carac-

tère sensible. Un peu d'eau oxygénée produit aussitôt une coloration rouge dans un mélange de sel ferreux, en solution acide, et de *sulfocyanure de potassium* ou d'*ammonium*. La coloration est due à la formation de sel ferrique.

Une solution aqueuse de *molybdate d'ammonium* à 10 0/0, additionnée de son volume d'acide sulfurique, prend, par l'addition d'eau oxygénée, une coloration jaune intense, due à la formation d'acide permolybdique.

Le *tungstate* fournit une réaction analogue (Denigès, Péchard).

L'*acide titanique*, en solution dans l'acide sulfurique étendu, est coloré en jaune ou en orangé par le peroxyde d'hydrogène (Lucien Lévy).

L'*acide chromique* peut servir à caractériser l'eau oxygénée, en employant la curieuse réaction observée pour la première fois par Barreswill, c'est-à-dire le développement d'une belle coloration bleue par la réaction mutuelle de ces deux liquides. On verse dans la dissolution à essayer quelques gouttes d'acide chromique au 1/100 ou de bichromate de potassium acidifié par l'acide sulfurique ou chlorhydrique, et l'on voit se produire une coloration bleue, d'ailleurs fugitive, que l'on rend plus sensible en agitant avec un peu d'éther dans un tube d'essai, et observant aussitôt le liquide éthéré, qui a dissous le composé bleu et qui se réunit à la partie supérieure.

Le *permanganate de potassium* est décoloré en liqueur acide par l'eau oxygénée, par suite de réduction accompagnée de dégagement d'oxygène. Si l'on verse un peu de permanganate dans une solution acidulée contenant au moins 1/50.000 d'eau oxygénée, de manière à la colorer faiblement en rose, on observe que cette coloration disparaît au bout de peu de temps. La réaction est donc sensible ; mais la décoloration pourrait être produite par beaucoup d'autres corps, en sorte que ce procédé ne donne pas une indication sûre.

L'*iodure de potassium* fournit un caractère très sensible pour constater la présence de l'eau oxygénée par suite de la mise en liberté d'iode, que l'on met en évidence, soit au moyen de

l'amidon, qui bleuit, soit au moyen du chloroforme, qui le dissout en se colorant en rose. La formation d'iode libre a été expliquée par Weltzien [1] à l'aide des réactions successives suivantes : dans une solution neutre, il se forme d'abord du peroxyde de potassium et de l'acide iodhydrique :

$$2KI + H^2O^2 = K^2O^2 + 2HI ;$$

le peroxyde se dédouble, en présence de l'eau, en potasse et oxygène :

$$K^2O^2 + H^2O = 2KOH + O ;$$

enfin la réaction entre l'acide iodhydrique et l'oxygène mis en liberté produit un dépôt d'iode.

$$2HI + O = H^2O + 2I.$$

La mise en liberté d'iode est très lente, si la solution est neutre ; elle devient rapide, si la liqueur est acidifiée, par suite de la transformation d'iodure en acide iodhydrique, qui est aussitôt décomposé par l'oxygène.

On donne à cette réaction son maximum de sensibilité en acidifiant la solution que l'on suppose renfermer de l'eau oxygénée, ajoutant un peu d'empois d'amidon, puis versant *une ou deux gouttes* d'iodure de potassium au dixième (parfaitement exempt d'iodate). La coloration bleue par l'iodure d'amidon se produit, en général, très vite ; elle est plus nette et plus immédiate, si l'on ajoute dans la liqueur une goutte de sulfate ferreux. Mais on peut reprocher à cette réaction de n'être pas bien caractéristique de l'eau oxygénée ; car l'acide nitreux, le chlore et, par conséquent, en présence d'un acide, les nitrites et les hypochlorites déterminent également la séparation de l'iode et la coloration de l'amidon.

Houzeau a conseillé les essais suivants pour reconnaître l'eau oxygénée, après avoir, si on le suppose trop étendu, réduit le liquide à 1/10 ou 1/100 de son volume, soit par évaporation à température très modérée, soit par congélation partielle. Pour chaque essai, on prend de 1 à 4 centimètres cubes du liquide,

1. *Bull. de la Société chimique de Paris*, 1866, t. V.

et on acidifie par l'acide sulfurique pur ; puis on ajoute 1 ou 2 gouttes d'iodure de potassium au dixième ou 1 centimètre cube de la solution étendue au centième.

Premier essai. — S'il se fait à froid une coloration jaune ou rouge, on peut supposer la présence de l'eau oxygénée ou celles des nitrites ou des hypochlorites.

Deuxième essai. — On n'ajoute l'iodure qu'après avoir fait bouillir le liquide pendant deux ou trois minutes et laissé refroidir. Alors la coloration est l'indice de la présence d'eau oxygénée.

Troisième essai. — L'absence de coloration à froid et l'apparition de la coloration jaune, lorsqu'on chauffe, signalent aussi la présence de l'eau oxygénée.

Quatrième essai. — S'il n'y a de coloration ni à froid, ni à chaud, il pourrait y avoir absence de corps oxydants ; mais on peut aussi supposer que l'eau oxygénée est en trop faible quantité pour se manifester par la coloration du liquide ; on ajoute alors au liquide froid une grosse goutte de chloroforme, et on agite ensemble pendant cinq ou six minutes, à la température de 50° ; s'il y a tant soit peu d'eau oxygénée mettant l'iode en liberté, la goutte de chloroforme se colore en rose[1].

A. Bach[2] a indiqué un autre réactif très sensible de l'eau oxygénée : c'est un mélange de *bichromate de potassium* et d'*aniline*, auquel on ajoute un peu d'acide libre. L'aniline est facilement transformée par un peu d'acide perchromique, en une matière colorante violette ; telle est précisément la réaction que l'on cherche à produire au contact de l'eau oxygénée. Mais, comme on peut craindre une oxydation de l'aniline par l'acide chromique lui-même, mis en liberté par l'acide étranger, il convient d'employer à cet usage de l'acide oxalique très étendu, avec lequel la coloration de l'aniline ne se produit que dans un temps incomparablement plus long.

On prend donc 5 centimètres cubes d'une solution contenant $0^{gr},03$ de bichromate de potassium et 5 gouttes d'aniline

1. *Encyclopédie chimique : Eau oxygénée*, par M. Edme Bourgoin, p. 132.
2. *Comptes Rendus*, 24 décembre 1894, p. 1218.

par litre ; on les verse dans une éprouvette, on y ajoute 5 centimètres cubes de la solution à essayer et 1 goutte d'une solution à 5/100 d'acide oxalique. S'il y a de l'eau oxygénée, il se fait une coloration rose violacé, tandis qu'un essai à blanc sur 5 centimètres cubes du réactif et 5 centimètres cubes d'eau pure avec 1 goutte de la solution oxalique reste incolore.

D'après l'auteur, la réaction commence à être perceptible, quand la solution à essayer renferme $0^{gr},00072$ d'eau oxygénée par litre, soit 1/1.400.000 environ. Le tannin en diminue la sensibilité. L'acide nitreux et les autres composés oxygénés de l'azote sont sans effet sur le réactif. Mais il est, au contraire ainsi que l'aniline elle-même, coloré par les hypochlorites ou par l'acide hypochloreux mêlé de chlore, produit par l'action de l'acide chlorhydrique sur un chlorate.

DOSAGE DE L'EAU OXYGÉNÉE

1° **Par l'iodure de potassium (Houzeau).** — Un volume déterminé d'eau oxygénée est introduit dans une fiole conique ; on y ajoute un léger excès d'acide sulfurique titré et de l'iodure de potassium en solution à 3 0/0. On chauffe vers 50° ; l'acide iodhydrique réduit l'eau oxygénée avec mise en liberté d'iode, que l'on chasse par ébullition.

En titrant la liqueur à l'aide d'une solution alcaline, on détermine par différence l'acide sulfurique neutralisé par la potasse provenant de la décomposition de l'iodure

$$2KI + H^2O^2 = 2I + 2KOH.$$

1 de H^2SO^4 correspond à 0,34693 d'eau oxygénée ou a 0,16326 d'oxygène disponible.

Si l'on a employé dans cette détermination de l'acide sulfurique au 1/5 normal ($9^{gr},8$ de H^2SO^4 par litre), 1 centimètre cube de cet acide neutralisé correspondra à 16 milligrammes ou $11^{cc},19$ d'oxygène disponible.

2° **Par le permanganate de potassium titré**[1]. — Après avoir acidifié par quelques gouttes d'acide sulfurique, un volume

1. Hamel, *Comptes Rendus*, t. LXXVI, p. 1023.

déterminé d'eau oxygénée, placé dans une fiole à fond plat, on y introduit, à l'aide d'une burette graduée, du permanganate de potassium jusqu'à coloration rose persistante :

$$5H^2O^2 + K^2Mn^2O^8 + 3H^2SO^4 = 2MnSO^4 + K^2SO^4 + 8H^2O + 10O.$$

Une molécule de permanganate décompose 5 molécules d'eau oxygénée. En faisant usage d'une solution permanganique déci-normale (à $3^{gr},162$ de sel cristallisé par litre), on devra compter $1^{mgr},7$ d'eau oxygénée ou $0^{mgr},8$ d'oxygène disponible par centimètre cube de solution décolorée.

Pour les essais industriels, il est commode d'opérer de la façon suivante. On mesure dans un tube d'essai gradué 2 centimètres cubes d'eau oxygénée, on ajoute cinq à six gouttes d'acide sulfurique, puis une solution de permanganate à $7^{gr},9$ de sel par litre, jusqu'à coloration persistante. On lit alors sur la graduation du tube le volume total, d'où l'on déduit 2 centimètres cubes pour connaître le volume de solution permanganique ajouté. Dans ces conditions, 1 0/0 d'eau oxygénée demande 5 centimètres cubes de permanganate. Il suffit, en général, que le tube à essai ait 35 centimètres cubes de capacité et soit divisé par demi-centimètres cubes. Il importe que la capacité des deux premiers centimètres cubes soit exactement vérifiée, puisqu'elle sert à la mesure du volume d'eau oxygénée, sur lequel on fait l'essai.

3° **Par le permanganate non titré (procédé applicable aux solutions colorées).** — En décomposant une quantité déterminée d'eau oxygénée avec un excès de solution de permanganate, il se dégage, d'après la réaction précédente, un volume d'oxygène précisément égal au double de l'oxygène disponible contenu dans l'eau oxygénée.

Si, par un dispositif quelconque, on recueille et mesure cet oxygène, il sera facile d'établir le titre d'une eau oxygénée quelconque sans qu'il soit besoin d'employer de solution titrée.

Le volumètre de Lunge, décrit tome I, page 948, sera d'un emploi très facile.

Dans un flacon F (*fig.* 7) de 80 à 100 centimètres cubes de

capacité, est soudé un tube cylindrique T, de 20 à 25 centimètres cubes. Ce flacon F est fermé par un bouchon de caoutchouc traversé d'un tube de verre, auquel est fixé un tube de caoutchouc d'une vingtaine de centimètres. La solution permanganique étant placée dans le tube T, on verse l'eau oxygénée dans le flacon F, on fixe le bouchon de caoutchouc et on assujettit l'extrémité libre du tuyau sur la tubulure du mesureur du nitromètre de Lunge, préalablement rempli de mercure. Par une manœuvre convenable du robinet du mesureur, on égalise la pression entre l'air du flacon et l'air ambiant. Après deux minutes d'attente, on établit la communication entre le flacon et le mesureur; le mercure doit rester en O. On abaisse simultanément les tubes de réduction et de niveau, et l'on incline le flacon F de telle sorte que l'eau oxygénée et le permanganate se trouvent mélangés. On agite tant que le volume augmente dans le tube mesureur. Lorsque le dégagement gazeux est terminé, on laisse la température s'uniformiser, et l'on amène le mercure du tube de niveau à la même hauteur que celui du tube mesureur, on ferme le robinet, et l'on mesure le volume de gaz recueilli en utilisant les indications du tube de réduction (t. I, p. 950).

Fig. 7.

Lorsqu'on ne possède pas de nitromètre, on peut opérer comme suit[1], mais avec moins d'exactitude. On a introduit quelques centimètres cubes d'eau oxygénée avec un volume d'eau pure suffisant dans une éprouvette à gaz de 50 centimètres cubes divisée en dixièmes, on acidifie par l'acide sulfurique, puis on introduit quelques cristaux de permanganate enveloppés dans du papier de soie, on bouche immédiatement avec le doigt recouvert d'une petite bande de caoutchouc, et on retourne le tube, l'orifice en bas, pour lire le

1. Contamine, *Génie civil*, 26 novembre 1887, p. 56.

volume d'air laissé au-dessus du liquide. On agite ; tout l'oxygène se dégage. Il ne reste plus qu'à renverser l'éprouvette sur la cuve à eau et à lire le volume de gaz (oxygène et air). La différence entre le volume d'air laissé primitivement et le nouveau volume donne la quantité de centimètres cubes d'oxy-

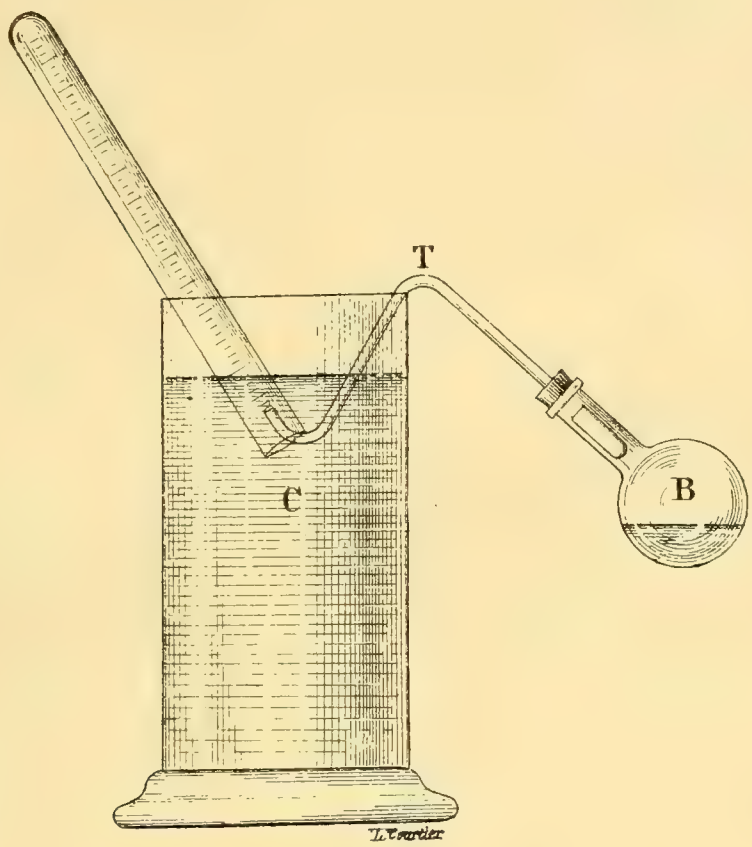

Fig. 8.

gène dégagé par l'action de l'acide permanganique sur l'eau oxygénée ou le double de l'oxygène disponible. Le permanganate doit être employé en excès suffisant pour colorer fortement le liquide de l'éprouvette, même après la réaction. Ce procédé mérite d'être mentionné, à cause de sa grande simplicité ; mais il ne peut fournir que des résultats approximatifs.

4° **Par le bioxyde de manganèse**[1]. — Alf. Riche a recommandé l'emploi du bioxyde de manganèse en présence d'acide sulfurique en excès. Le volume de l'oxygène dégagé repré-

1. Alf. Riche, *J. de Pharm, et de Chim*, 5e série, t. XIII, année 1886, p. 254.

sente, comme ci-dessus, le double de l'oxygène actif contenu dans l'eau oxygénée :

$$H^2O^2 + MnO^2 + H^2SO^4 = H^2O + MnSO^4 + 2O.$$

On se sert d'un ballon de verre B (*fig.* 8), d'une capacité de 100 centimètres cubes environ, auquel est fixé un tube T deux fois recourbé, aboutissant dans une cuve profonde, C.

On introduit de 4 à 6 centimètres cubes d'eau oxygénée, que l'on rend ensuite franchement acide par addition d'acide sulfurique au dixième.

On place dans le col du ballon un petit tube en verre mince contenant un demi-gramme environ de bioxyde de manganèse, et l'on fixe le tube à dégagement, dont on dispose ensuite l'extrémité au-dessous d'une éprouvette graduée, renversée sur la cuve à eau. Par une légère secousse, on fait glisser le tube à manganèse dans l'eau oxygénée, on agite quelques instants, à deux ou trois reprises.

Lorsque le dégagement gazeux a complètement cessé, on lit le volume en plongeant l'éprouvette de façon à égaliser les niveaux intérieur et extérieur.

Les résultats ne sont jamais d'une grande précision.

OZONE

$O^3 = 48$

On sait que ce nom désigne un état de polymérisation de l'oxygène, qui se produit sous l'influence de décharges électriques et surtout par des décharges obscures et par l'effluve électrique (appareil de Babo et Houzeau, appareil de Berthelot).

L'ozone se forme également, en même temps que de l'eau oxygénée (Traube, 1893), dans l'électrolyse de l'eau acidifiée par l'acide sulfurique ou par l'acide chromique, etc., dans l'action de l'acide sulfurique sur le bioxyde de baryum ou sur le permanganate de potassium et dans les oxydations lentes, comme celle du phosphore dans l'air humide.

Moissan a montré que le fluor agissant à froid sur de l'eau produit de l'acide fluorhydrique et de l'ozone (*C. R.*, 1891). On peut même se servir de cette réaction pour obtenir l'ozone parfaitement exempt de composés oxygénés de l'azote, en faisant passer dans un barboteur à eau, maintenu à la température constante de 0°, un courant de fluor gazeux un peu abondant, préparé lui-même dans un appareil en cuivre[1].

L'ozone peut se former aussi à haute température[2] et paraît se produire dans quelques décompositions chimiques sous l'action de la chaleur, bien que plusieurs observations de ce genre aient été reconnues inexactes[3].

En général, l'ozone se détruit et redevient de l'oxygène ordinaire, à une température de 250 à 300°. Il est, au contraire, stable au-dessous de 0°, et d'autant plus que la température est plus basse.

L'ozone a été liquéfié dans l'appareil de Cailletet au moment de la détente produite sur l'oxygène ozonisé, comprimé à 125 atmosphères et à la température de — 105°.

Le gaz vu suivant la longueur du tube se montre bleu d'azur; les gouttelettes condensées sont d'un bleu indigo (Hautefeuille et Chappuis). La coloration bleue est encore sensible avec de l'oxygène ozoné à 14 0/0, sortant de l'appareil à effluve à 0°, si on le regarde devant un papier blanc sur une épaisseur de 1 mètre.

En faisant passer de l'oxygène ozoné dans un tube refroidi à — 181°, au moyen d'oxygène liquide en ébullition, on obtient un liquide bleu indigo qui est de l'ozone liquide, bouillant à — 106° sous la pression atmosphérique.

L'ozone, même très dilué dans l'air (1 millionième) est doué d'une odeur pénétrante, rappelant celle du phosphore et des vapeurs nitreuses. Il est à peu près insoluble dans l'eau. Sa densité est égale à 1 fois et demie celle de l'oxygène.

Il est considéré comme un état allotropique de l'oxygène

1. Moissan, *C. R.*, 16 octobre 1899, p. 570.
2. Expériences de Troost et Hautefeuille à 1.400°, au moyen de tube chaud et froid de Deville.
3. Voir les expériences d'Hosvay et de Bruck (*Soc. chim. de Paris*, 1889, 1890, 1893).

résultant de la condensation en une molécule de 3 atomes d'oxygène, dont 2 ont les propriétés de l'oxygène, tandis que le troisième seul est actif :

$$O^2O = O^3 \ (= 2 \text{ vol.})$$

Il a des propriétés oxydantes beaucoup plus énergiques que l'oxygène. Il transforme l'argent humide en peroxyde noir; il oxyde aussi, à la température ordinaire, le mercure, le bismuth, le plomb, le zinc, le fer, l'antimoine, l'arsenic; il transforme le phosphore en acide phosphorique, l'acide sulfureux et l'acide sulfhydrique en acide sulfurique, les vapeurs nitreuses en acide azotique, etc.

L'iodure de potassium est converti en iodate (avec un peu d'iode libre et probablement de peroxyde de potassium).

L'acide arsénieux est transformé en acide arsénique; les sels manganeux en hydrate de peroxyde dans une solution neutre et en acide permanganique dans une solution acide. Le protoxyde de thallium est converti en peroxyde brun.

L'ozone attaque fortement aussi les matières organiques, décolore l'indigo, le tournesol, bleuit la teinture de gaïac, transforme le cyanoferrure de potassium en cyanoferride; il attaque le liège et le caoutchouc, qu'il faut éviter d'employer dans les appareils producteurs d'ozone.

Parfois aussi il produit des réductions, — sans doute par suite de la formation d'un composé suroxygéné instable; il décompose le peroxyde de baryum et l'eau oxygénée, ainsi que le peroxyde d'argent qu'il forme d'abord à la surface du métal. Il est décomposé par le bioxyde de plomb, celui de manganèse, etc., sans que ces corps paraissent être modifiés.

Ce sont là autant de *caractères distinctifs* de l'ozone. On a surtout recours, pour le reconnaître, à :

L'*odeur* du gaz, même très dilué ;

L'*emploi de l'iodure de potassium mêlé d'amidon*, ordinairement sous la forme d'un papier imprégné des deux substances, qui prend une coloration bleue quand l'ozone met de l'iode en liberté ; mais il y a facilement transformation en iodate de potassium sans coloration de l'amidon.

On peut constater en même temps que le papier *tournesol* n'est pas rougi, comme il le serait par l'acide azoteux, facile à confondre avec lui par d'autres réactions. Mais l'humidité exerce une influence sur cette réaction.

La méthode du papier *ozonoscopique ioduré-amidonné*, laisse à désirer, mais offre de réels avantages dans des études comparatives, à cause de sa simplicité et de la rapidité des observations[1].

On a pu l'employer à constater les effets du souffle électrique en plaçant une feuille de papier sensible perpendiculairèment à la pointe d'une machine électrique médicale. Pour pouvoir comparer les pressions, malgré l'instabilité de l'iodure d'amidon, on photographie chaque feuille aussitôt après l'expérience[2].

L'emploi d'un papier imprégné d'une solution d'*hydrate de thallium* (TlOH) fournit un très bon caractère, par suite de la transformation de l'hydrate incolore en peroxyde brun (Tl^2O^3) sous l'influence de l'ozone. On peut se servir d'un papier imprégné ou du coton de verre lavé et mouillé de quelques gouttes de solution d'hydrate de thallium.

Pour s'assurer que l'on a réellement affaire à de l'ozone, Houzeau a conseillé d'introduire dans le gaz à essayer, en même temps qu'un papier ozonoscopique, un autre papier imprégné d'*iodure de potassium* et de *tournesol rouge ;* les vapeurs nitreuses et le chlore sont sans action sur ce papier, tandis que l'ozone le fait bleuir, par suite de la formation de potasse libre.

Le **dosage de l'ozone dans l'air atmosphérique** se fait en dirigeant cet air dans une solution titrée d'*anhydride arsénieux* (As^2O^3) en proportion connue. Lorsqu'on a fait passer un volume déterminé de l'air à essayer, on dose volumétriquement l'acide arsénieux restant au moyen d'une solution titrée de permanganate de potassium $KMnO^4$, ou par une solution titrée d'iode :

$$As^2O^3 + 2O^2O = 2O^2 + As^2O^5.$$

1. Peyron, *C. R.*, 1894.
2. Bordier, *C. R.*, 1895.

A l'Observatoire de Montsouris (Paris), l'ozone est recueilli dans un liquide renfermant un poids connu d'*arsénite de potassium* additionné d'*iodure de potassium*. L'arsénite restant après l'opération est évalué au moyen d'une dissolution titrée d'*iode*. La solution d'arsénite doit-être presque neutre; si l'alcalinité était prononcée, il pourrait y avoir formation sensible d'arséniate sous l'influence de l'oxygène de l'air, même en l'absence d'ozone.

Pour former les tableaux statistiques qui indiquent la proportion d'ozone en milligrammes, on multiplie par 3 le poids de l'oxygène que l'arsénite a absorbé en se transformant en arséniate de potassium.

Lorsqu'il s'agit de **doser l'ozone dans l'oxygène ou dans l'air ozonisé artificiellement**, d'oxygène ou d'air ozonisé artificiellement, à teneur plus ou moins élevée, on n'a plus à opérer sur un courant gazeux prolongé, mais sur un volume déterminé, dans un flacon par exemple.

Moissan[1] détermine le titre de l'*oxygène ozonisé* contenu dans un ballon ou un flacon, au moyen d'une solution d'iodure de potassium en présence d'acide sulfurique en excès, de manière à empêcher la formation d'iodate. Cette solution est introduite par un entonnoir effilé, à robinet, tandis qu'on refroidit fortement le ballon au moyen d'acide carbonique liquide et d'acétone.

Le gaz se contracte et, en ouvrant le robinet, on fait pénétrer une portion du liquide ; l'opération est répétée plusieurs fois, jusqu'à ce que le gaz ne colore plus l'iodure de potassium. On s'en assure en laissant le ballon reprendre la température du laboratoire et ouvrant alors très légèrement le robinet, pour faire passer une bulle de gaz dans la solution d'iodure qui se trouve dans l'entonnoir; cette bulle ne doit produire aucune coloration.

On agite la solution dans le ballon, puis on débouche et on dose l'iode libre par l'hyposulfite versé jusqu'à décoloration.

1. *C. R.*, 16 octobre 1899, p. 571.

AZOTE

Az = 14

ÉTAT NATUREL. — PROPRIÉTÉS

Dans la nature, on le trouve à l'état de gaz libre dans l'air et dans l'eau, à l'état de gaz ammoniac et de sels ammoniacaux divers, à l'état d'azotates de potassium, de sodium, de calcium ; enfin, on le rencontre à l'état de combinaison dans un grand nombre de substances animales ou végétales.

Gaz incolore, inodore, sans saveur; densité de l'azote chimique par rapport à l'air = 0,9672 (Leduc) ; densité de l'azote atmosphérique, avec argon, etc. = 0,9723 (A. Gautier)[1] ; densité de l'azote par rapport à l'hydrogène = 14 ; à 0° 1 litre de ce gaz pèse $1^{gr},256$; son point critique est à — 146°, et sa pression critique à 35 atmosphères.

L'azote gazeux se reconnaît à ses propriétés négatives : incombustible, non comburant, inabsorbable par les alcalis, par l'acide pyrogallique, par le phosphore, il reste comme résidu, lorsque, après avoir brûlé dans l'eudiomètre les gaz combustibles par un excès d'oxygène, on se débarrasse de l'anhydride carbonique formé et de l'oxygène par les réactifs convenables (t. I, p. 889).

Mêlé à de l'oxygène sec et soumis à l'action de l'étincelle ou de l'effluve électrique dans l'appareil de Berthelot (t. I, p. 871), il produit des vapeurs nitreuses. Le cyanogène, qui produit une réaction analogue, est absorbable par la potasse ; les cyanures des radicaux alcooliques sont solubles dans l'alcool ; l'oxyde azotique se dissout dans le sulfate ferreux, et l'oxyde azoteux dans l'eau.

A une température élevée, l'azote se combine avec le bore, le

1. *Comptes Rendus*, t. CXXXV, p. 1030, 8 décembre 1902.

titane, le magnésium et plus facilement encore avec le lithium.

Rappelons ici que la combustion d'un mélange d'hydrogène et d'oxygène peut entraîner l'oxydation d'une certaine proportion de l'azote contenu dans ce mélange (t. I, p. 896).

Dans le tube de Plücker, avec la bobine et sans emploi du condensateur, l'azote fournit un beau spectre primaire cannelé, formé de bandes (t. I, p. 130).

Avec un condensateur, on obtient un spectre secondaire de lignes (t. I, p. 131 et 136).

DOSAGE DE L'AZOTE

Nous ne reviendrons pas sur la détermination de l'azote libre existant dans les mélanges gazeux. Cette question a été traitée dans le tome I, chapitre XIV.

Nous parlerons d'abord des caractères et du dosage des composés hydrogénés et oxygénés de l'azote, et nous nous occuperons ensuite du dosage de l'azote dans les matières organiques.

AMMONIAQUE

Gaz ammoniac : $AzH^3 = 17$.
Ammoniaque (base) : $(AzH^4)^2O = 52$.

		Az^2...	53,85
Az...	82,35	H^8...	15,38
H^3...	17,65	O...	30,77
	100,00		100,00

CARACTÈRES DISTINCTIFS DE L'AMMONIAQUE ET DES SELS AMMONIACAUX

L'ammoniaque, à l'état de gaz ou à l'état de dissolution dans l'eau, se reconnaît aisément à son *odeur ;* elle se dégage de l'eau sous l'action de la chaleur. Elle se reconnaît aussi à la propriété de bleuir le papier de tournesol rougi ; on peut employer également le papier imprégné de la teinture alcoolique de racine d'alcanna, papier rouge, qui devient bleu par l'action des vapeurs alcalines[1].

1. Böttger, *Journal für praktische chemie*, CVII, p. 46.

Le gaz ammoniac donne des *fumées blanches* au voisinage des acides volatils (acides chlorhydrique, azotique, acétique), fumées qui résultent de la condensation des vapeurs en sels solides blancs. On les constate ordinairement, lorsqu'on approche de la dissolution chaude ou froide une baguette trempée dans l'acide chlorhydrique. C'est le plus sensible des réactifs; mais les vapeurs acides, en se condensant au contact de la vapeur d'eau dissoute dans l'air, peuvent donner lieu à une méprise. L'acide acétique donne une réaction du même genre, moins sensible, mais plus sûre.

Les *sels ammoniacaux* sont tous volatils ou décomposables, à une température peu élevée. Leurs dissolutions sont incolores. Ceux qui sont formés par des acides forts sont neutres aux couleurs végétales; ceux à acides faibles bleuissent le papier de tournesol rougi.

On reconnaît l'ammoniaque dans ses sels en les humectant d'eau et les broyant avec de la *chaux* éteinte, ou en les chauffant avec une lessive de *potasse* ou de *soude* et appliquant aux vapeurs dégagées les caractères précédents (odeur, fumées blanches). Il faut d'ailleurs chauffer peu de temps pour être sûr que l'ammoniaque dégagée ne provient pas de la décomposition par la potasse ou la soude de matières organiques azotées. Lorsqu'on a quelque doute, le mieux est d'employer pour base fixe la *magnésie* qui ne décompose pas les matières organiques; on la mèle à la matière et on imprègne d'eau; puis on chauffe doucement, ou bien on met la magnésie en poudre dans la dissolution et on chauffe.

Les sels ammoniacaux forment avec le *chlorure de platine* un précipité jaune de chlorure double ($2AzH^4Cl.PtCl^4$) d'une couleur jaune citron, plus clair que le sel double de potassium et de platine, et, comme lui, composé de petits octaèdres durs. Le précipité est un peu soluble dans l'eau, surtout dans l'eau chaude. Aussi ne se fait-il qu'en liqueur très concentrée, et mieux en liqueur alcoolique.

Ils donnent, avec l'*acide tartrique* ou le *tartrate acide de sodium*, un précipité blanc de tartrate acide ($AzH^4.H.C^4H^4O^6$),

qui ne se produit d'ailleurs que dans les dissolutions concentrées et se dissout dans l'eau et les acides.

Le *phosphomolybdate de sodium* produit un précipité jaune, même dans les solutions étendues de sels ammoniacaux acidifiées par l'acide azotique (Sonnenschein).

Des réactions beaucoup plus sensibles pour reconnaître la présence de l'ammoniaque ou des sels ammoniacaux sont fournies par le bichlorure et par le biiodure de mercure.

Dans de l'eau contenant une très petite quantité d'ammoniaque *libre* ou *carbonatée*, si l'on verse quelques gouttes de bichlorure de mercure, il se fait un précipité blanc qui est du *chlorure de dimercure-ammonium* ou chloroamidure de mercure :

$$2AzH^3 + HgCl^2 = AzH^2HgCl + AzH^4Cl.$$

Si la proportion d'ammoniaque est tellement petite que ce précipité n'apparaisse pas, on le rend visible au bout de peu de temps, en ajoutant quelques gouttes d'une solution de carbonate de potassium ou de sodium, parce qu'il se forme un composé du chlorure précédent avec de l'oxyde de mercure ($AzH^2HgCl + HgO$) ; mais il faut employer très peu des deux réactifs pour ne pas être exposé à voir se produire un précipité jaune d'oxychlorure de mercure.

Un *sel ammoniacal* neutre, en très petite quantité, peut être mis en évidence par la même réaction, si l'on verse dans la solution quelques gouttes de bichlorure de mercure et de carbonate alcalin (Bohlig, Schœyen).

Les moindres traces d'ammoniaque ou d'un sel ammoniacal se reconnaissent aisément au moyen du *réactif de Nessler*, qui est une solution de biodure de mercure dans l'iodure de potassium (tome I, p. 448).

Ce réactif très fortement alcalin, mélangé avec un liquide qui renferme de l'ammoniaque ou un sel ammoniacal, produit aussitôt un précipité brun rouge, qui est de l'*iodure de tétra-mercure-ammonium :*

$$2(HgI^2.2KI) + 3(KOH) + AzH^3 = AzHg^2I + 7KI + 3H^2O,$$

avec de simples traces d'ammoniaque, on voit une coloration jaune, due à la même réaction.

DOSAGE DE L'AMMONIAQUE

Le dosage peut se faire sous la forme de chlorure d'ammonium ou de chlorure double de platine et d'ammonium (chloroplatinate d'ammonium) ; il se fait aussi par des liqueurs titrées.

1° **Pesée du sel ammoniac** AzH^4Cl. — On a rarement lieu de doser l'ammoniaque à l'état de chlorhydrate ; car ce mode de dosage ne peut convenir que pour les cas où la base se trouve seule ou n'est unie qu'à des acides très faciles à éliminer (carbonate sulfhydrate, sulfosel), sans qu'il puisse y avoir aucune autre base.

Il suffit alors d'acidifier légèrement par l'acide chlorhydrique, de chauffer doucement, de filtrer, s'il y a dépôt de soufre, et d'achever l'évaporation au bain-marie, en chauffant vers 100°, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus perte de poids. En opérant dans un petit creuset taré, on a par différence le poids de NH^4Cl.

Il faut éviter de dépasser 100° et même de prolonger trop la dessiccation au bain-marie, parce que le sel ammoniac pourrait éprouver une perte appréciable par volatilisation.

On pourrait terminer, comme l'a conseillé Mohr, en redissolvant dans l'eau et dosant le chlore par une solution titrée d'azotate d'argent.

1 de AzH^4Cl correspond à.....		0,31776 de AzH^3
1 de Cl	—	..... 0,47887 de AzH^3.

Cette méthode peut être appliquée à l'ammoniaque contenue dans un mélange complexe à l'état de sels divers ; il faut alors la dégager par volatilisation en la retenant dans une solution d'acide chlorhydrique ; mais on préfère, en général, recourir au dosage à l'état de chloroplatinate, qui présente moins de chances d'erreur.

2° **Pesée du chloroplatinate :** $(AzH^4)^2PtCl^6$.

La dissolution, additionnée d'un peu d'acide chlorhydrique, est concentrée doucement au bain-marie et évaporée jusqu'à

sec dans une capsule de porcelaine; il importe qu'il n'y ait pas d'acide azotique, parce qu'il se produirait des pertes par la réaction mutuelle des deux acides et de l'ammoniaque, donnant lieu à un dégagement de chlore et d'azote :

$$HAzO^3 + AzH^3 + 2HCl = 2Az + 2Cl + 3H^2O.$$

On reprend par une très petite quantité d'eau et on ajoute une dissolution assez concentrée de bichlorure de platine.

Il se forme un précipité cristallin jaune de chlorure double de platine et d'ammonium; mais ce précipité, étant notablement soluble dans l'eau pure et davantage dans l'eau acidulée à froid et surtout à chaud, ne peut être obtenu complet que dans l'alcool assez concentré[1]. On reprend donc le résidu par un peu d'eau et on évapore de nouveau au bain-marie, afin qu'il ne puisse pas y avoir de décomposition du chlorure de platine par la chaleur. On s'arrête lorsque le résidu présente une consistance sirupeuse; on laisse refroidir et on reprend par de l'alcool à 80 centièmes, mêlé de la moitié de son volume d'éther. Ce liquide dissout le chlorure de platine et laisse, au contraire, presque entièrement insoluble le chloroplatinate d'ammonium. L'alcool plus étendu donnerait lieu à des pertes sensibles; la présence d'acide en excès serait également nuisible.

Le précipité cristallin est jeté sur un petit filtre taré sec; on lave la capsule au moyen d'une petite fiole à jet, garnie d'alcool éthéré, afin de rassembler tout le précipité sur le filtre et on achève de laver avec l'alcool. On sèche à 100° et on pèse. On vérifie que le poids ne change pas par une nouvelle dessiccation et on peut alors calculer la proportion d'ammoniaque d'après le poids du précipité desséché.

100 de chloroplatinate correspondent à 7,6233 d'ammoniaque AzH^3.

1. D'après les expériences de R. Frésénius, 1 partie du sel exige pour se dissoudre :

26.535	parties d'alcool à	97,5 0/0
1.406	—	76
665	—	55

la solubilité est fort augmentée par la présence d'un peu d'acide chlorhydrique libre.

2° *bis*. **Pesée du platine :**

On peut, comme contrôle de ce dosage, prendre le poids du platine contenu dans le précipité. A cet effet, on ferme le filtre, on le place dans une capsule ou un creuset de platine exactement taré à l'avance, on chauffe doucement pour carboniser le papier et décomposer le chlorure double, puis on élève la température en inclinant le creuset pour faire pénétrer l'air jusqu'à incinération complète du filtre. Il ne reste, avec les cendres, que la poudre de platine métallique, dont on prend le poids après refroidissement dans le creuset.

La calcination doit être faite avec beaucoup de soin pour ne pas occasionner de pertes. 100 de chloroplatinate d'ammonium laissent un résidu de 44,17 de platine ;

100 de platine correspondent à 17,2590 d'AzH^3.

Ce procédé peut être utilisé pour le dosage de l'ammoniaque précipitée à l'état de chloroplatinate, dans le cas où l'on n'aurait pas employé un filtre taré pour recevoir le précipité. On le convertit alors directement en platine métallique pour peser celui-ci et calculer l'ammoniaque.

La précipitation de l'ammoniaque à l'état de chlorure double peut être employée en présence de sels de différentes bases fixes, sels de sodium, calcium, magnésium, etc., mais non pas en présence de sels de potassium, de cœsium et de rubidium, qui donneraient un précipité semblable. On ne doit pas s'en servir quand la liqueur renferme des composés nitriques ou nitreux, à cause de la réaction signalée plus haut, qui donne lieu à un dégagement d'azote lorsqu'on chauffe ces composés avec l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque. La présence de l'acide sulfurique et celle de l'acide phosphorique, sans empêcher absolument l'emploi de la méthode, en rendent le succès plus difficile à cause de la formation de sulfates très peu solubles dans l'alcool ou de phosphates qu'il faut maintenir en dissolution par un excès d'acide chlorhydrique.

Dans ces différents cas, il vaut mieux procéder par distillation de l'ammoniaque, qu'on recueille seule dans des conditions où sa précipitation peut être faite avec exactitude.

3° **Distillation et pesée.** — L'ammoniaque est déplacée de ses sels par la potasse, la soude, la chaux ou la magnésie caustique, distillée et reçue dans une solution acide, où elle est entièrement retenue.

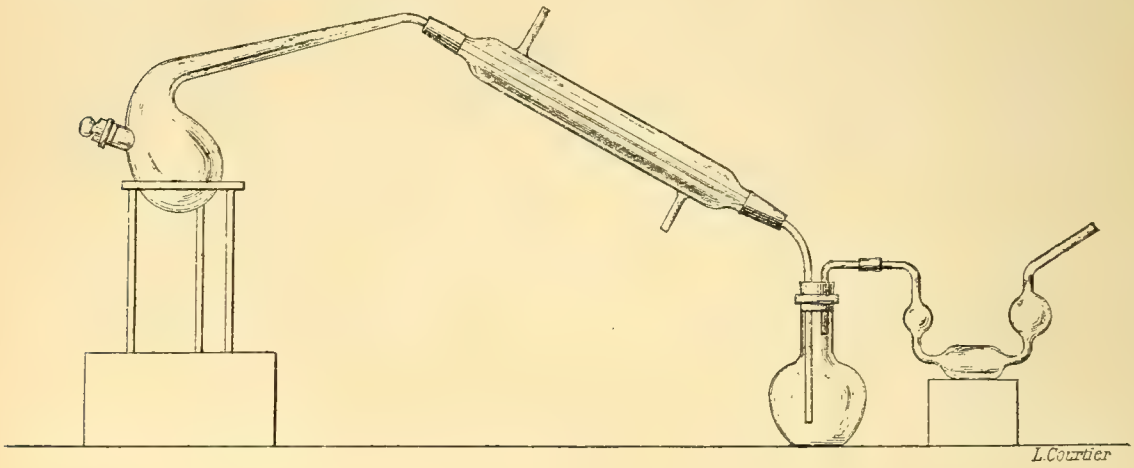

Fig. 9.

Une quantité mesurée, en poids ou en volume, de la substance ammoniacale, est mise dans une cornue de verre (*fig.* 9)

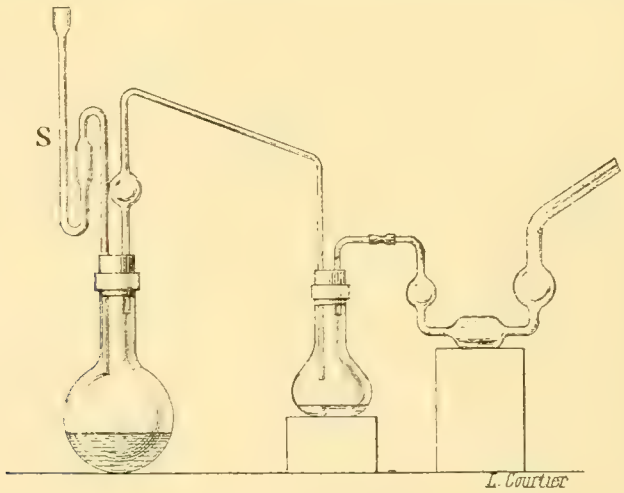

Fig. 10.

ou dans un ballon (*fig.* 10), dont le bouchon, enduit de paraffine, porte deux tubes, l'un en S pour l'introduction du réactif, l'autre pour le dégagement de l'ammoniaque, qui se rend dans une fiole, puis dans un appareil à boules, contenant l'une et l'autre de l'acide chlorhydrique étendu.

On verse peu à peu par le tube en S une dissolution un

peu concentrée de potasse ou de soude, ou bien un lait de chaux, ou enfin de la magnésie calcinée en suspension dans de l'eau; puis on chauffe doucement avec une lampe à alcool ou une lampe à gaz; les vapeurs d'ammoniaque, en arrivant dans la fiole à acide chlorhydrique, forment des fumées blanches épaisses; on règle la chaleur et la quantité de réactif introduit, de manière à dégager très lentement l'ammoniaque, qui doit s'absorber entièrement dans l'acide de la fiole ou des boules.

Lorsque l'addition du réactif ne produit plus de vapeurs blanches, on chauffe quelques minutes à l'ébullition, afin de faire passer la totalité de l'ammoniaque dans l'acide.

On détache les récipients, dont on réunit le contenu dans la première fiole; on les lave bien à l'eau pure et on ajoute l'eau de lavage au premier liquide. On peut vérifier si le lavage est complet, en constatant si l'eau employée à un nouveau lavage ne se trouble pas, lorsqu'on y ajoute un peu de nitrate d'argent. On concentre alors les liqueurs et on procède, comme il est dit plus haut, au dosage de l'ammoniaque, qui se trouve entièrement à l'état de chlorhydrate.

Remarques. — On doit veiller à ce qu'il n'y ait aucune fuite à l'appareil, à ce que les bouchons soient en bon état et ne puissent pas retenir d'ammoniaque, enfin à ce qu'il n'y ait pas d'entraînement de fumées de chlorhydrate d'ammoniaque. Dans cette première partie de l'opération, comme dans la seconde, on est exposé à faire quelques légères pertes et à obtenir un dosage un peu faible; mais surtout le procédé, tout en étant bon pour de petites quantités de matière à examiner, ne conviendrait pas pour un volume considérable de liquide et, par conséquent, ne doit pas être appliqué dans le cas d'ammoniaque très diluée.

L'emploi de la potasse pour déplacer l'ammoniaque n'est pas sans inconvénient parce que, s'il y avait entraînement mécanique d'un peu de réactif, il produirait un précipité de chloroplatinate, qu'on ne pourrait pas aisément distinguer et séparer de celui d'ammoniaque; aussi préfère-t-on souvent l'emploi de la soude ou d'un lait de chaux.

On se sert de magnésie, lorsque la substance à examiner est mêlée de substances organiques, qui pourraient être azotées et donner naissance à de l'ammoniaque sous l'action des alcalis ou même de la chaux caustique.

Antony Guyard a fait remarquer que la magnésie et même le sous-carbonate de magnésium peuvent dégager de l'ammoniaque en agissant sur l'azote organique très facilement transformable des terres végétales[1]; il convient alors de traiter celles-ci par de l'acide chlorhydrique étendu et de faire agir la magnésie sur la dissolution filtrée.

4° **Distillation et emploi de liqueurs titrées** (*Péligot*). — L'opération est, dans sa première partie, identique avec la précédente : l'ammoniaque est déplacée de la dissolution, où elle était contenue par une base, soude ou magnésie, par exemple, selon que la substance à essayer est ou n'est pas exempte de matières organiques azotées; les vapeurs dégagées sont retenues dans une solution acide, préparée à l'avance au moyen d'une liqueur titrée, sulfurique ou oxalique.

On emploie une quantité d'acide sulfurique plus que suffisante pour l'ammoniaque que l'on peut avoir à doser, par exemple 10 centimètres cubes de liqueur sulfurique normale, contenant $0^{gr},40$ de SO^3 ou $0^{gr},49$ de H^2SO^4; on étend de 20 ou 30 centimètres cubes d'eau, et on colore par quelques gouttes de tournesol. Cette solution étendue étant répartie entre les deux récipients et l'appareil étant bien fermé, on introduit dans le ballon ou la cornue le réactif basique, que l'on a fait bouillir à l'avance, pour être sûr qu'il ne contient lui-même aucune substance capable de dégager de l'ammoniaque. On conduit la distillation avec toutes les précautions voulues pour qu'aucune parcelle d'ammoniaque ne puisse échapper à l'acide; une perte est d'ailleurs moins à craindre que dans le dosage par l'acide chlorhydrique, parce que l'acide sulfurique peut être employé en plus grand excès et à un état de dilution plus grand et que, d'ailleurs, le sulfate d'ammonium qui se forme

1. *Bull. de la Soc. chimique*, t. XLI, p. 337.

n'est pas sensiblement volatil dans les conditions de l'expérience.

On réunit les liqueurs des récipients et les eaux de lavage dans une capsule de porcelaine ou dans un verre à fond plat, qu'on tient au-dessus d'un papier blanc; puis on y verse, au moyen d'une burette graduée, une solution titrée de potasse, de soude, ou d'ammoniaque, jusqu'à ce que la saturation de l'acide sulfurique soit complète et que la couleur tourne au bleu. On se servira, par exemple, comme l'a conseillé Fleischer, d'une solution demi-normale d'ammoniaque, c'est-à-dire contenant par litre $8^{gr},5$ de gaz ammoniac, soit environ 86 à 87 centimètres cubes d'ammoniaque du commerce à 10 0/0 ($d = 0,96$); cette solution demi-normale, qui se conserve bien, donne lieu à une réaction très nette et, grâce à son état de dilution, les erreurs de lecture ont une importance relative moindre que si l'on se servait d'une solution alcaline normale. Les 10 centimètres cubes d'acide normal exigent, pour être exactement saturés, $0^{gr},17$ de AzH^3 ou 20 centimètres cubes de la solution demi-normale d'ammoniaque; une partie se trouvera saturée par l'ammoniaque dégagée par distillation.

Le volume de liqueur alcaline titrée employé jusqu'à la saturation exacte fera donc connaître, par différence, la quantité d'ammoniaque qui avait été dégagée et absorbée par l'acide sulfurique.

Cette méthode, fondée sur l'emploi des liqueurs titrées, est susceptible de plus de précision, en même temps qu'elle est plus courte, que la méthode du chloroplatinate.

5° **Distillation à froid** (*Th. Schlœsing.*) — En présence d'une grande quantité de matières organiques azotées, on peut utilement modifier le mode de décomposition de la matière qui renferme les sels ammoniacaux. Au lieu de la chauffer avec une base puissante, on la mélange simplement avec de la chaux éteinte ou avec un lait de chaux dans un vase à fond plat (*fig.* 11); on place au-dessus une petite capsule de porcelaine portée par un trépied de verre et contenant un volume mesuré d'acide sulfurique normal; puis on applique sur les

bords suifés du vase une plaque de verre dépoli fermant hermétiquement.

On laisse deux ou trois jours pour que le dégagement de l'ammoniaque et son absorption par l'acide sulfurique soient complets. D'après les expériences de Schlœsing, quarante-huit heures suffisent pour l'absorption de $0^{gr},1$ à 1 gramme d'ammoniaque, primitivement dissous dans 25 à 30 centimètres cubes d'eau ; il est prudent de se tenir au dessous de cette dose d'ammoniaque et de ne pas dépasser $0^{gr},3$ à $0^{gr},5$ pour deux ou trois jours.

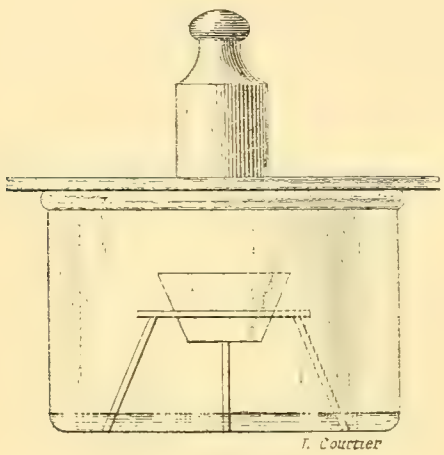

Fig. 11.

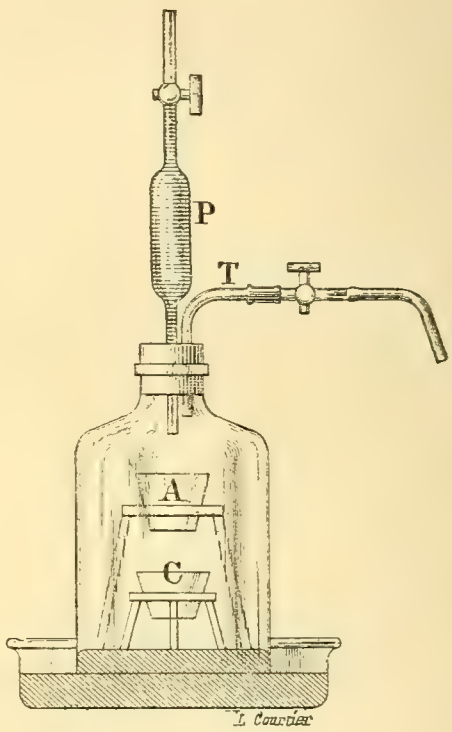

Fig. 12.

H. Sainte-Claire Deville emploie le dispositif suivant : L'acide titré est versé dans une capsule C (*fig.* 12), et la substance à étudier dans une autre capsule A placée au dessus. Le tout est disposé sous une cloche à douille plongeant dans du mercure. Le bouchon à deux trous qui ferme la cloche porte une pipette à robinet P contenant une dissolution de potasse et un tube coudé T également pourvu d'un robinet et mis en relation avec un aspirateur permettant de diminuer légèrement la pression dans l'intérieur de la cloche. En ouvrant le robinet de la pipette, on fait couler une certaine quantité de potasse dans la capsule A.

L'opération s'achève comme il est décrit ci-dessus. Avant

d'enlever la cloche, on y fait pénétrer un papier de tournesol rouge, humecté d'eau, pour s'assurer qu'il ne bleuit pas et, par conséquent, qu'il ne reste plus d'ammoniaque.

6° **Dosage de quantités très faibles d'ammoniaque.** — Lorsqu'il n'y a que des *traces* d'ammoniaque, il est nécessaire de concentrer dans un volume beaucoup moindre pour pouvoir opérer sur une quantité appréciable de H^3.

Appareil de Bineau. — Voici le dispositif adopté par Bineau (*fig.* 13) : A, ballon de 2 litres avec tube de dégagement; S, siphon pour introduire

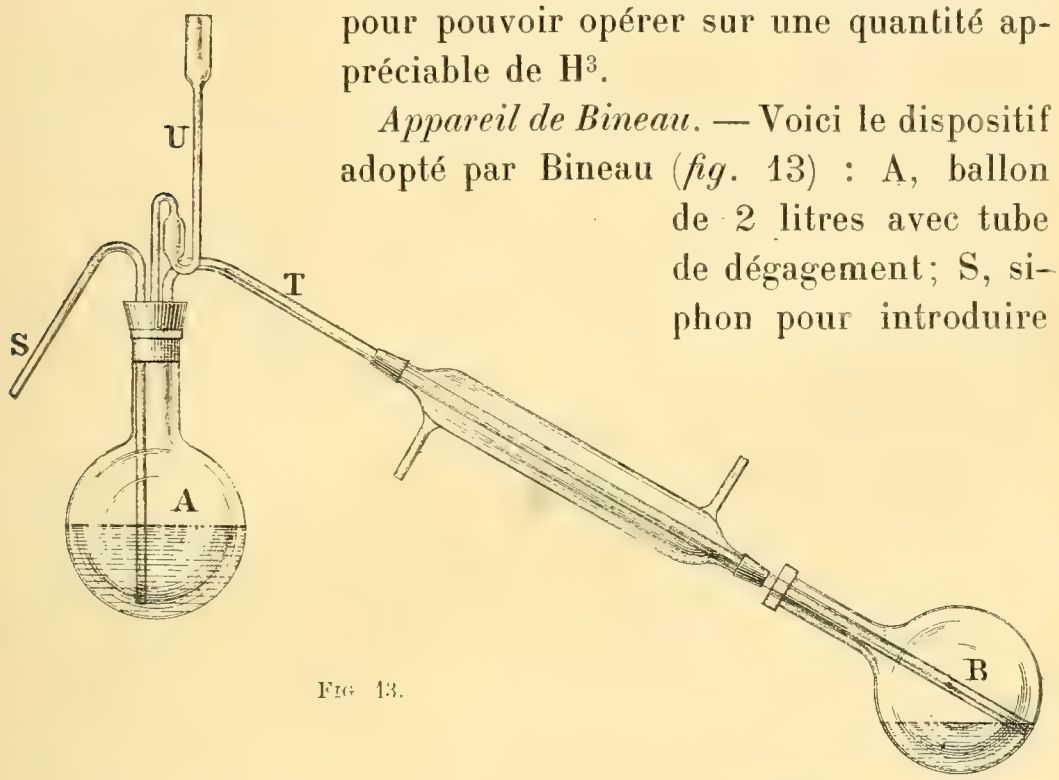

Fig. 13.

et extraire les liqueurs sans démonter l'appareil; U, tube par lequel on verse une dissolution de potasse ou de soude. On distille les 2/5 ; l'expérience a montré que toute l'ammoniaque contenue dans la liqueur passe en B avec l'eau condensée par le réfrigérant. On remplace, au moyen du siphon, le liquide de A par deux autres litres de l'eau proposée, et on recommence en s'arrêtant encore aux 2/5.

On peut même concentrer davantage en recommençant sur l'eau condensée en B et renfermant l'ammoniaque libre.

On acidifie enfin la liqueur finale de B par 10 centimètres cubes d'acide sulfurique titré, et on évalue (par liqueur titrée de potasse ou de saccharate de chaux) la portion de l'acide saturée par l'ammoniaque libre.

On a à craindre l'entraînement d'un peu de potasse du réactif ou des parois de verre par la vapeur d'eau, et l'alcalinité de la teinture de tournesol. Enfin le volume un peu considérable de la liqueur rend délicate la détermination du point exact de saturation de l'acide.

Appareil de Boussingault. — Boussingault a perfectionné ce procédé. Les vapeurs aqueuses et ammoniacales sont condensées dans un serpentin refroidi, à axe vertical (tome I, *fig.* 156), où elles arrivent par la partie supérieure; on les recueille par fractions successives, jusqu'à ce qu'elles soient exemptes d'ammoniaque, ce qui exige la distillation des 2/5 environ du liquide donné, et on dose l'alcali par l'acide sulfurique titré.

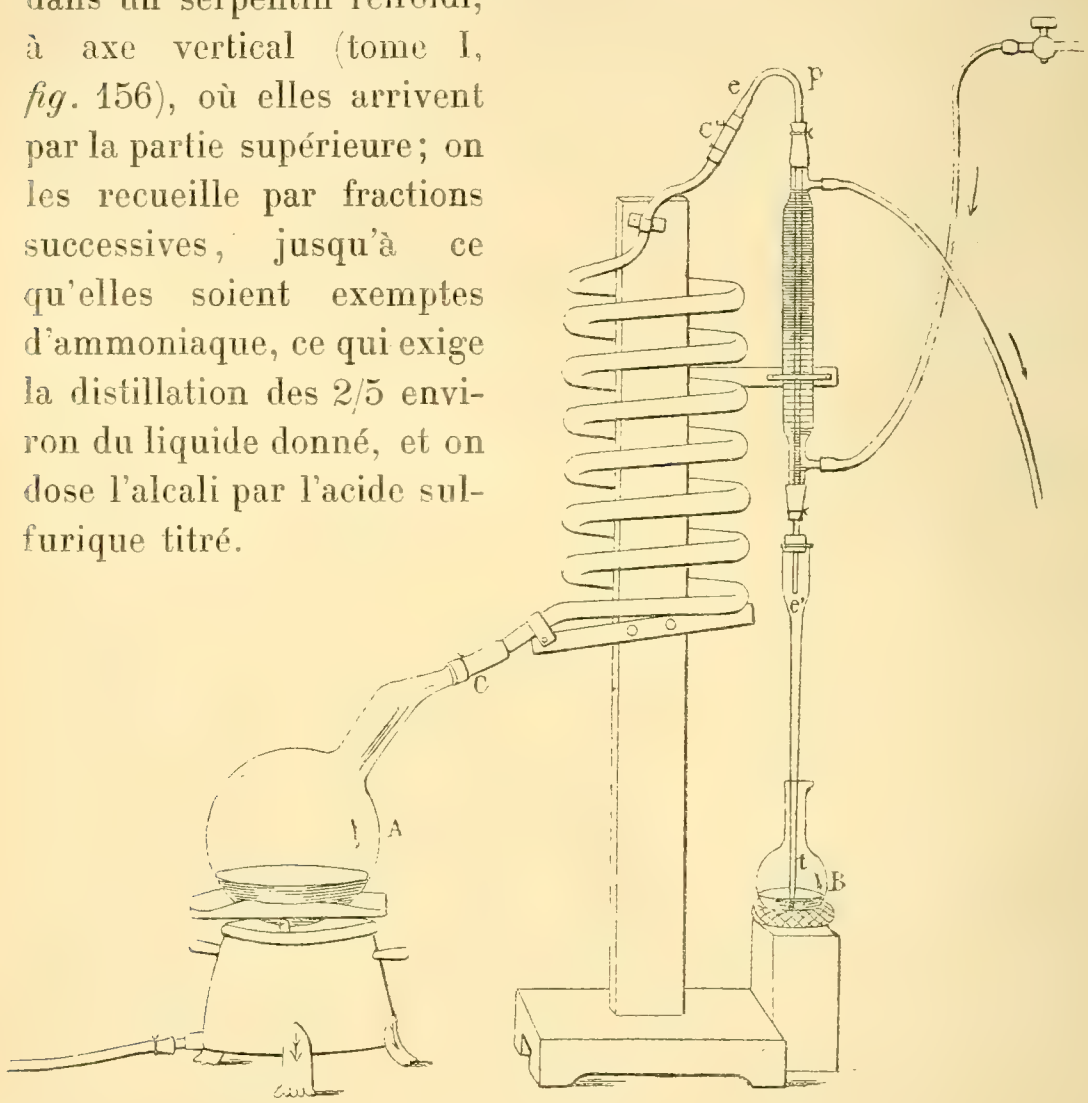

Fig. 14.

Appareil de Schlœsing. — Schlœsing a fait connaître une disposition d'appareil, qui convient très bien pour la distillation de l'ammoniaque contenue dans une substance pauvre en ammoniaque, mais qui peut également bien être employée pour des substances ammoniacales plus riches.

Cet appareil se compose (*fig.* 14) :

1° D'un ballon de verre A, de 1 litre environ de capacité, à col long et légèrement recourbé, dans lequel on met la matière ou sa dissolution aqueuse avec de l'eau et de la chaux ou de la magnésie récemment calcinée ;

2° D'un serpentin ascendant en verre, qu'Aubin a remplacé avec avantage par un serpentin en étain, afin d'éviter la fragilité et l'alcalinité du verre. Le serpentin se relie au col du ballon par un caoutchouc très court C ;

3° D'un tube de platine traversant un manchon de verre à circulation d'eau froide, dont l'extrémité supérieure P est recourbée et se fixe par un bouchon de caoutchouc sur l'extrémité du serpentin, tandis que, par le bas, il s'ouvre dans un tube de verre, auquel il est réuni par un autre bouchon ;

4° Le tube de verre est effilé à son extrémité inférieure *t*, par laquelle il plonge dans le liquide d'une petite fiole B ; il présente un renflement de capacité suffisante pour arrêter tout le liquide de cette fiole dans le cas où une absorption viendrait à se produire ;

5° La petite fiole reçoit, au début de l'opération, une quantité exactement mesurée d'acide sulfurique titré.

L'appareil ainsi monté donne d'excellents résultats ; le seul inconvénient qu'il présente encore, réside dans la production d'une mousse abondante pendant la distillation, lorsqu'on opère sur des substances contenant des matières organiques. Pour tourner cette difficulté, Fleischer conseille l'addition d'alcool au liquide avant la distillation. Lorsque l'on a une trompe aspirante à sa disposition, il est préférable d'opérer comme suit (*appareil Schlœsing-Aubin*) :

Le ballon A (*fig.* 15), de 300 centimètres cubes environ, est fermé par un bouchon de caoutchouc à deux trous, auxquels sont adaptés le serpentin ascendant en étain S et un tube à entonnoir en verre muni d'un robinet. Le flacon F, contenant l'acide sulfurique titré, porte un bouchon de caoutchouc percé de deux trous, livrant passage, d'une part, à l'extrémité inférieure du tube fixé au réfrigérant, d'autre part, à un tube à

boule B relié à l'aspirateur et d'une forme telle qu'il puisse être facilement lavé avec quelques centimètres cubes d'eau. L'appareil peut être disposé de telle sorte que l'eau du réfrigérant actionne à sa sortie la trompe aspirante.

La circulation d'air, que l'on produit en ouvrant légèrement le robinet du tube à entonnoir, évite la production de mousse

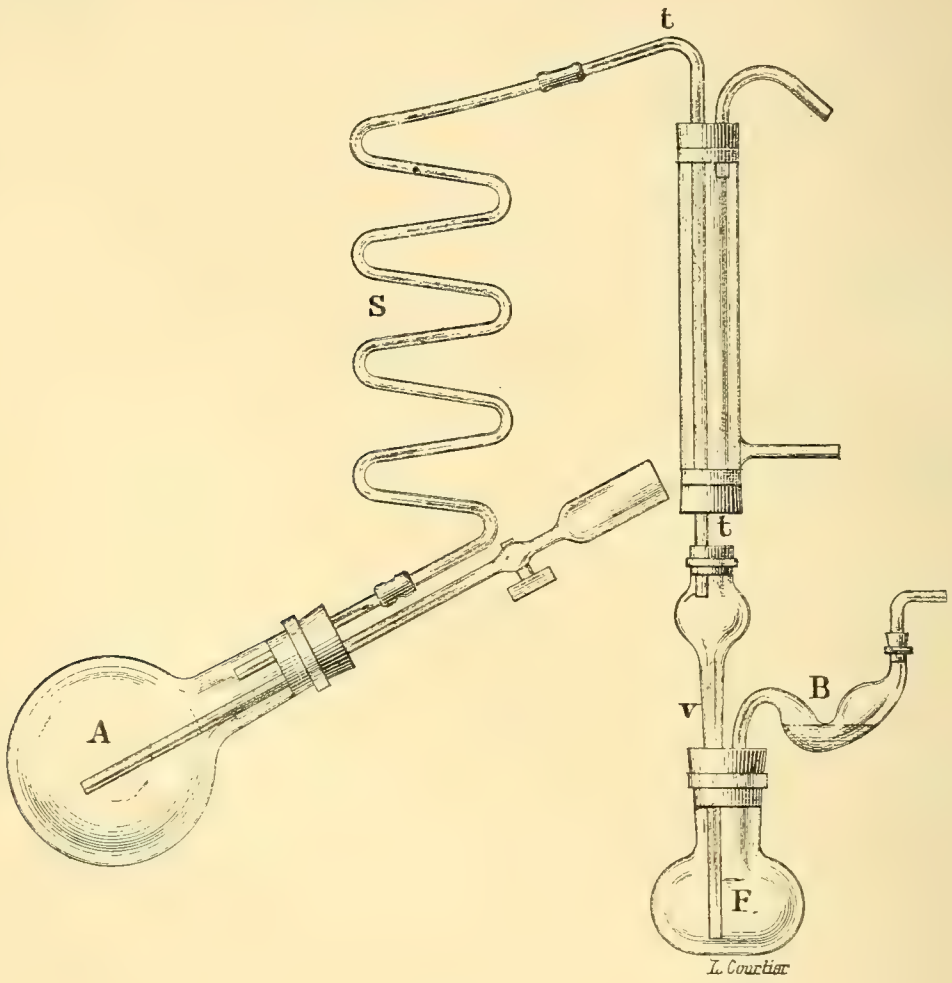

Fig. 15.

et entraîne rapidement les vapeurs ammoniacales, dont la distillation se termine en un quart d'heure. Le tube barbotteur retient totalement les traces d'ammoniaque, qui pourraient avoir traversé l'acide étendu sans être absorbées.

7° **Emploi du réactif de Nessler (dosage colorimétrique).** — Dans les eaux douces et les eaux minérales, on ne trouve en général que des quantités extrêmement faibles d'ammoniaque ; une proportion plus forte serait presque toujours l'indice d'une

pollution des eaux par des matières organiques en décomposition[1].

On peut, dans des cas semblables, faire la recherche de l'ammoniaque au moyen du réactif de Nessler, dont nous avons déjà vu le mode de préparation ; on pourra même en apprécier la quantité avec une certaine approximation, d'après la méthode colorimétrique.

On commence par se débarrasser des sels de chaux et de magnésie par précipitation, afin qu'ils ne puissent pas influencer la réaction. On prendra, par exemple, 150 centimètres cubes d'eau dans un flacon jaugé ; on ajoutera 1 centimètre cube d'une solution concentrée de carbonate de sodium et 1/2 centimètre cube d'une solution de soude caustique (1 partie de soude, 2 parties d'eau) ; on fermera le flacon, on agitera et on laissera le liquide s'éclaircir complètement par dépôt. Au bout de deux heures environ, on pourra décanter le liquide surnageant, s'il est bien limpide ; on en versera 100 centimètres cubes dans un verre cylindrique ou une éprouvette à fond plat et on ajoutera 1 centimètre cube du réactif de Nessler. S'il se produit une coloration jaune, on versera de nouveau 1 centimètre cube du réactif.

Comme terme de comparaison, on prend 100 centimètres cubes d'eau absolument exempte d'ammoniaque (obtenue par redistillation d'eau distillée ordinaire sur de la chaux vive, en laissant perdre les deux premiers cinquièmes de l'eau condensée), on les met dans une éprouvette semblable, on y verse une solution titrée d'un sel ammoniacal, de façon à introduire exactement $0^{gr},001$ d'ammoniaque[2], et, après avoir mélangé, on ajoute, comme dans l'eau à examiner, 2 centimètres cubes de réactif de Nessler.

1. Les différentes analyses faites sur les eaux de pluie tombées en Europe ont donné des nombres qui varient entre $1^{mg},4$ et $4^{mg},6$ d'ammoniaque par litre : la moyenne trouvée en seize années, à l'Observatoire de Montsouris, est de $2^{mg},2$ (Albert Lévy, *C. R.*, 7 décembre 1891.)

2. On peut, par exemple, prendre 1 centimètre cube d'une solution préparée en mêlant 10 centimètres cubes de la solution décinormale d'ammoniaque avec 75 centimètres cubes d'eau pure, ou bien on dissolvant $0^{gr},38235$ de sulfate d'ammonium dans 100 centimètres cubes d'eau.

On compare les teintes des deux solutions en les regardant verticalement au-dessus d'un papier blanc sur lequel on a placé les deux verres côte à côte. On ajoute à la plus claire une solution titrée très étendue de sel ammoniacal (obtenue par exemple en ajoutant 99 centimètres cubes d'eau à 1 centimètre cube de la solution précédente) jusqu'à ce que les colorations paraissent identiques et, d'après la quantité introduite, on calcule la proportion d'ammoniaque. Comme on a opéré sur 100 centimètres cubes, il faut multiplier par 10 pour rapporter à 1 litre.

On arrive plus simplement encore à cette évaluation en préparant de même 100 centimètres cubes d'eau pure où l'on introduit $0^{gr},001$ d'ammoniaque et en se servant d'un colorimètre, tel que celui de Dubosq, à cylindres de verre pouvant plonger dans les liquides (*fig.* 262, t. I, p. 838). On les fixe l'un et l'autre dans le liquide à essayer et dans le liquide titré à des hauteurs h et h', telles que les deux teintes soient absolument égales.

On lit, sur l'instrument, les épaisseurs des liquides qui donnent cette égalité et on en conclut la teneur de l'eau en ammoniaque pour 100 centimètres cubes :

$$x = 0^{gr},001 \times \frac{h'}{h}.$$

Il faut, pour ces expériences de comparaison de teintes, que le réactif de Nessler donne dans les deux vases des précipités de même espèce, exclusivement formés par le composé ammoniacal, sans mélange d'autres composés insolubles : c'est ce qui oblige à séparer d'abord par du carbonate de sodium les bases alcalino-terreuses avant l'addition du réactif.

Si l'eau à essayer renfermait une quantité un peu notable d'ammoniaque, on serait obligé de n'employer que 50, 20 ou même 10 centimètres cubes de cette eau et d'étendre avec de l'eau parfaitement exempte d'ammoniaque, pour faire ensuite l'expérience, telle qu'elle vient d'être décrite.

Dans les eaux de source, les eaux de puits et, en général, les eaux douces, où la quantité d'ammoniaque est supposée

très faible, tandis qu'il peut y avoir des sels minéraux et notamment des sels calcaires en quantité notable, on peut, par une opération préalable, éliminer ces sels et concentrer l'ammoniaque dans un moindre volume par distillation en présence de chaux vive. On a mesuré le volume de l'eau introduite dans l'alambic (500 centimètres cubes par exemple) : on distille environ les 2/5 de l'eau, et on mesure le volume de l'eau condensée, qui, d'après les expériences de Boussingault, renferme la totalité de l'ammoniaque de l'eau naturelle. On complète avec de l'eau pure un volume de 250 centimètres cubes, moitié du volume primitif. Puis, sur cette eau, qui ne renferme pas de substance autre que l'ammoniaque susceptible de donner un précipité avec le réactif de Nessler, on prélève 100 centimètres cubes et on fait l'essai colorimétrique, tel qu'il vient d'être indiqué. Comme les 100 centimètres cubes essayés renferment l'ammoniaque de 200 centimètres cubes de l'eau naturelle, on doit multiplier par 5 pour rapporter à 1 litre de l'eau naturelle.

ACIDE AZOTIQUE (OU NITRIQUE)

Anhydride azotique : $Az^2O^5 = 108$,
Acide azotique : $HAzO^3 = 63$

		Az	22,22	Az^2...	22,22
Az^2..	25,92	O^3	76,19	O^5...	63,49
O^5...	74,08	H	1,59	H^2O...	14,29
	100,00		100,00		100,00

ÉTAT NATUREL

On ne rencontre guère dans la nature l'acide azotique libre, mais très fréquemment, au contraire, les azotates, dont la production a lieu dans des circonstances diverses : la nitrification de l'ammoniaque ou des substances organiques azotées, qui se fait au contact de l'air, en présence de composés alcalins ou alcalino-terreux, sous l'influence de ferments parti-

culiers appelés ferments nitriques (Schlœsing et Müntz); la formation par l'électricité atmosphérique de nitrate d'ammonium, qui se retrouve dans les eaux d'orage, et l'évaporation des eaux dans les pays chauds, donnent naissance à de l'azotite d'ammonium, qui, au contact du carbonate, se convertit en azotites alcalins ou alcalino-terreux et ensuite en nitrates (Schœnbein).

Les grands dépôts de nitrate de sodium du Pérou et du Chili paraissent dus à la réaction du chlorure de sodium sur l'azotate de calcium produit par la fermentation nitrique. Les iodures y ont de même été convertis en iodates par une fermentation analogue (Müntz).

RECHERCHE QUALITATIVE DES AZOTATES

Les azotates neutres ont pour formule générale $MAzO^3$, dans laquelle M représente un métal monoatomique.

Tous les nitrates neutres sont solubles dans l'eau pure ou acidifiée par l'acide azotique. Un très petit nombre se décomposent au contact de l'eau en formant des nitrates basiques insolubles. En dehors de ces cas spéciaux, la recherche qualitative peut toujours se faire sur la matière dissoute.

Premier cas. — Supposons d'abord qu'on présume la présence de *nitrates en proportion importante.*

Si l'on ajoute de la *tournure de cuivre* et de l'*acide sulfurique* concentré, le cuivre sera attaqué par l'acide nitrique devenu libre, et donnera naissance à du bioxyde d'azote, qui se convertira à l'air en peroxyde ou vapeurs rutilantes; il y aura, en même temps, coloration bleue de la solution et, si celle-ci est trop faible pour être aperçue, même en regardant suivant l'axe du tube d'essai, on pourra toujours facilement produire une coloration brune au moyen de l'hydrogène sulfuré.

Pour que ces caractères ne puissent pas induire en erreur, il importe de s'assurer qu'il n'y a aucune action directe de l'acide sulfurique étendu sur le cuivre, ce qui pourrait arriver, soit

parce que le métal contiendrait un peu d'oxyde, soit parce que l'acide renfermerait un peu d'acide nitreux.

On commencera donc par chauffer le cuivre avec l'acide sulfurique étendu, pendant une demi-heure vers 80°, et par vérifier qu'il n'y a ni vapeurs rutilantes, ni coloration de la liqueur en bleu directement, ni en brun par l'hydrogène sulfuré.

Deuxième cas. — Supposons maintenant que la *proportion présumée d'azotates soit très petite.* Le caractère précédent n'étant pas assez sensible, on peut recourir aux suivants, qui le sont davantage, pourvu qu'il n'y ait, avec les nitrates, ni matière organique, ni brome, ni iode.

A. — Si l'on chauffe un fragment de *feuille d'or battu* avec de l'*acide chlorhydrique pur*, il ne se produit aucune action sur la feuille d'or. Après avoir vérifié le fait en chauffant dix minutes à l'ébullition dans un petit matras, on ajoute la liqueur que l'on suppose renfermer des nitrates et on continue à faire bouillir. Il y a dissolution de l'or, si la liqueur renferme quelque peu de nitrate.

H. Péligot s'est même servi de cette réaction comme fournissant une approximation au point de vue quantitatif, pour estimer comparativement les proportions de nitrates contenues dans des terres végétales : l'eau provenant du lavage de quelques kilogrammes de terre ayant été évaporée à sec, il reprenait le résidu par l'alcool, pour dissoudre les azotates et les chlorures, puis il ajoutait de l'eau, chassait l'alcool par la chaleur et introduisait la solution concentrée dans un petit matras, qu'il achevait de remplir par 8 ou 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique ; il introduisait alors dans chacun des matras, une petite lame d'or exactement pesée et il les chauffait au bain-marie, vers 100°, pendant vingt-quatre heures; puis, il prenait de nouveau le poids des lames d'or. La quantité de nitrates était considérée comme proportionnelle à la perte de poids des lames.

La présence du brome ou de l'iode, mis partiellement en liberté par l'acide chlorhydrique concentré, pourrait détermi-

ner une attaque de l'or. Il faut également craindre l'effet des matières oxygénées décomposables, comme les nitrates, par l'acide chlorhydrique, avec dégagement de chlore. Mais, d'autre part, les matières organiques peuvent réduire l'acide azotique et faire obstacle à la dissolution de l'or.

B. — Une autre méthode plus sensible consiste à employer le *sulfate de protoxyde de fer et l'acide sulfurique* (réactif de Desbassayns de Richemont).

On mêle quelques centimètres cubes de sulfate ferreux avec de l'acide sulfurique concentré, dans un verre à pied ou dans un tube d'essai, et, sur le mélange refroidi, on fait couler quelques gouttes de la liqueur à essayer. Si elle renferme des nitrates, même en très petite quantité, il se fait, au contact des deux liquides de densité différente, qui restent en couches superposées, une coloration pourpre, puis brune ou au moins rose, lorsque la proportion d'acide nitrique est extrêmement faible.

D'autres chimistes procèdent en mêlant à 20 centimètres cubes de la solution à essayer un égal volume d'acide sulfurique concentré, exempt de produits nitreux, laissant refroidir et faisant couler une solution concentrée de sulfate ferreux, sans que les liquides se mélangent. La coloration se produit au niveau du contact des deux couches.

La coloration est due à l'action de l'acide azotique sur le sulfate ferreux; il y a formation d'un peu de sel ferrique et production de bioxyde d'azote, qui se dissout dans le sulfate ferreux en le colorant plus ou moins. La coloration disparaît lorsqu'on chauffe le liquide, parce que le composé nitreux est dégagé à l'état de vapeurs rutilantes.

Cette réaction est, comme la précédente, troublée par la présence des bromures ou iodures, qui produisent aussi une coloration et des vapeurs brunes; les matières organiques donnent de même une coloration brune. En présence de ces substances, la réaction ne donne donc pas des indications certaines.

On a fait remarquer encore que l'acide sélénieux produit une

réaction analogue ; mais, si l'on mélange les liquides, il se fait peu à peu un dépôt rouge de sélénium (Wittock).

On peut aussi procéder de la façon suivante : prendre un gros cristal de sulfate ferreux, étaler sur une face plane 2 ou 3 gouttes d'acide sulfurique étendu, puis déposer sur la même face du cristal une goutte de la solution à essayer ; une coloration brune signale la présence des nitrates. La réaction est moins sensible que dans les conditions précédentes ; mais elle est facile à préparer et ne demande que quelques gouttes de la solution.

C. — La recherche de très petites quantités de nitrates peut aussi se faire en les transformant d'abord en *nitrites* ou en réduisant l'acide azotique en acide *azoteux*, puis en utilisant l'un des procédés de recherche de l'acide azoteux, notamment la réaction très sensible de l'*iodure de potassium* en présence d'*empois d'amidon*.

Cette transformation des nitrates se fait aisément par *voie sèche*, en fondant la substance à température modérée, avec du carbonate de sodium. On traite ensuite par l'eau, on filtre et on ajoute de l'amidon, de l'iodure de potassium et de l'acide sulfurique étendu ; le liquide est bleui par l'iodure d'amidon.

Lorsqu'on a affaire à une *dissolution* contenant de très faibles quantités d'acide azotique ou d'azotates, on en met un petit volume dans un tube ou une éprouvette, on y verse un peu d'iodure de potassium et d'empois d'amidon, puis on acidifie par l'acide sulfurique et on introduit un fragment de zinc pur ou de zinc amalgamé pour produire la réduction. La coloration bleue se produit aussitôt, si la quantité de nitrate est sensible ; au bout de quelques minutes, si elle est très faible.

D. — On peut enfin pousser la réduction beaucoup plus loin et transformer l'acide nitrique en ammoniaque, en opérant dans une liqueur alcaline ; on ajoute de la potasse pure, puis un peu de zinc ou d'aluminium. En chauffant légèrement, on obtient de l'ammoniaque, reconnaissable aux caractères déjà indiqués, notamment à la précipitation ou la coloration par le réactif de Nessler.

E. — On obtient un réactif d'une extrême sensibilité, pour l'acide nitrique et pour d'autres composés oxygénés facilement réductibles, en dissolvant quelques cristaux de *diphénylamine* dans l'*acide sulfurique concentré et pur*, ajoutant un peu d'eau et encore un peu d'acide sulfurique concentré, de façon qu'il n'y ait que 1 milligramme de *diphénylamine* dans 10 centimètres cubes de liquide et que l'acide se trouve à peu près au degré de concentration représenté par $H^2SO^4 + H^2O$ (Rosenstiehl).

Versant 1/2 centimètre cube de ce réactif dans une capsule ou une soucoupe de porcelaine et déposant au milieu une goutte de l'eau à essayer, si elle contient du nitrate, il se forme un anneau d'un très beau bleu. Dans le cas où il y aurait échauffement du liquide, il faudrait le refroidir rapidement en le plaçant sur de l'eau froide.

Non seulement l'acide azotique, mais les autres oxydants : acides azoteux, hypochloreux, chlorique, bromique, iodique, molybdique, vanadique, permanganique, chromique, peroxyde de baryum, eau oxygénée, peroxyde de fer, produisent des colorations bleues. Les acides bromhydrique et iodhydrique empêchent ou altèrent la réaction ; les matières organiques font aussi verdir la teinte bleue ; elle disparaît en vingt-quatre heures.

On a cherché à employer la réaction de la diphénylamine pour le dosage colorimétrique des nitrates dans les eaux ; en comparant les teintes bleues à celles de solutions types contenant depuis $0^{mg},5$ jusqu'à $5^{mg},00$ par litre d'acide nitrique (introduit à l'état de nitre). Mais l'influence des corps oxydants ou réducteurs sur les colorations obtenues rend ce procédé fort délicat et incertain. Les colorations sont trop intenses pour être comparables, lorsque l'eau renferme plus de 5 milligrammes d'acide azotique par litre.

Au point de vue qualitatif, on procède quelquefois autrement ; on mêle quelques gouttes de sulfate de diphénylamine avec une dizaine de centimètres cubes de l'eau à essayer, puis on verse, dans le verre ou le tube, de l'acide sulfurique concen-

tré et pur, en évitant le mélange, et on observe la coloration bleue au contact des deux couches.

Antonio Longi, qui a fait des comparaisons entre les sensibilités des divers procédés, a trouvé que celui-ci décelait bien nettement jusqu'à $\frac{1}{1.500.000}$ d'acide azotique dans l'eau[1].

F. — Le *pyrogallol* peut aussi être employé comme réactif extrêmement sensible pour reconnaître de minimes quantités de nitrates. D'après Curtman[2], ce réactif permet de constater avec sûreté la présence de 1/10 de milligramme d'azote nitrique dans 1 litre d'eau (1/2.500.000 d'acide azotique).

On verse dans un tube à essai un peu de l'eau à examiner avec très peu de pyrogallol (1^{mg} de celui-ci suffit pour 1 centimètre cube d'eau). Puis on fait couler avec précaution dans le tube 10 à 12 gouttes d'acide sulfurique concentré, de manière à former deux couches liquides superposées. S'il y a de l'acide nitrique, la couche de contact se colore en brun, par l'action de l'acide nitrique sur le pyrogallol ; la coloration est jaune, lorsqu'il n'y a que de faibles traces de nitrates.

G. — Quelques gouttes d'une solution de *sulfate de paratoluidine* ayant été mêlées à une solution de nitrates, si l'on verse doucement un égal volume d'acide sulfurique concentré, il se fait, au contact des deux couches liquides, une coloration rouge, qui peu à peu passe au jaune foncé (Rosenstiehl[3], Braun et Longi[4]). Le réactif n'est pas aussi sensible que les précédents (diphénylamine, pyrogallol) ; mais il a l'avantage de distinguer les nitrates des nitrites, car les solutions de ceux-ci, traitées de la même façon, donnent tout d'abord une coloration jaune, qui passe lentement au rouge par suite de la transformation de l'acide nitreux en acide nitrique. Lorsque l'eau renferme à la fois des nitrates et des nitrites, la coloration plus faible donnée par ces derniers sels est masquée par celle des

1. *Zeitschrift für analytische chemie*, 1884, t. XXIII, p. 350.
2. *Ibid.*, 1886, t. XXV, p. 325.
3. *Annales de Chim. et de Phys*, 1872.
4. *Zeitschrift f. anal Chemie*, 1867 et 1884.

premiers. Mais celle-ci elle-même cesse d'être visible, lorsque la solution renferme des chlorates, bromates, iodates, chromates ou permanganates, qui, décomposés par l'acide sulfurique, donnent avec le sulfate de paratoluidine, une coloration bleue très intense.

H. — La *brucine* est un réactif d'une extrême sensibilité pour les nitrates ; un peu de cette base organique dissoute dans l'acide sulfurique concentré et pur (absolument privé de composés nitreux et, pour cela, ayant été étendu d'un peu d'eau et chauffé à l'ébullition) se colore en rouge par l'acide azotique ou les nitrates. On procède en versant dans un petit tube à essai 1 centimètre cube de l'eau à essayer, puis 1 centimètre cube d'une solution aqueuse renfermant 1 milligramme de brucine, et faisant couler le long des parois du tube une petite quantité d'acide sulfurique.

A la surface de séparation entre l'acide et l'eau il se fait une coloration rose, si l'eau renferme des traces d'acide azotique[1]. La coloration rouge est très belle, si l'acide azotique est en quantité notable; elle ne tarde pas d'ailleurs à tourner au jaune rouge.

Les mêmes caractères s'observent avec l'acide chlorique ; il faut donc se mettre en garde contre cette cause d'erreur.

Pour rechercher des traces de nitrate dans une eau, on évapore à sec, dans une capsule de porcelaine, 100 ou 500 centimètres cubes de l'eau, on reprend le résidu par un peu d'acide sulfurique dilué et une goutte de solution sulfurique de brucine ; les plus faibles traces d'acide azotique sont caractérisées par une coloration rouge ou rose.

Si l'eau est chargée de sels, notamment de carbonates, comme certaines eaux minérales, il convient, pour éviter une effervescence et un échauffement qui pourraient donner lieu à des pertes, de reprendre le résidu sec par l'alcool à chaud et d'évaporer la solution alcoolique. Le résidu de cette évaporation est traité, comme il vient d'être dit, par l'acide sulfurique et la brucine.

1. Kersting (*Annalen der Chem. und Pharm.*, t. CXXV, p. 254).

On a cherché à utiliser la réaction de la brucine pour apprécier de très faibles proportions d'acide azotique. P. Pichard[1], a employé ce moyen pour estimer l'azote nitrique dans l'eau filtrée provenant du lavage à chaud de portions de végétaux, en opérant de la façon suivante : On place dans un verre à pied 2 centimètres cubes du liquide à essayer ; puis on en prend une goutte, qu'on dépose au moyen d'une baguette de verre sur une assiette de porcelaine ; on dépose de même, avec une autre baguette, une goutte d'acide sulfurique concentré et pur à côté de la première goutte, et on les mêle à l'aide d'un gros fil de platine en étalant jusqu'au diamètre d'une pièce de 50 centimes. Puis on fait tomber au milieu une petite masse de brucine en fins cristaux, grosse comme une tête d'épingle, qu'on a prise sur la pointe d'un canif.

Une coloration rouge intense se manifeste immédiatement et s'élargit bientôt concentriquement. On verse alors de l'eau distillée, par 2 centimètres cubes à la fois, dans le verre jusqu'à ce que la coloration devienne insensible et cesse de se produire, même au bout de cinq minutes. Un second essai se fait ensuite en procédant, près de la limite, par fractions de centimètre cube d'eau, pour arriver à plus d'exactitude.

Quand il ne se fait plus de coloration visible sur une goutte de liquide, celui-ci ne renferme plus, par litre, que $0^{gr},0207$ d'azote nitrique, correspondant à $0^{gr},08$ d'anhydride azotique ou $0^{gr},15$ de nitrate de potassium pur.

La méthode permet de doser 1 partie d'azote nitrique dans 50.000 parties d'eau.

D'après Warrington[2], on peut déceler la présence de 1/20.000.000 d'azote nitrique par la réaction de la brucine, 1/10.000.000 par celle de la diphénylamine, 1/1.300.000 par la décoloration de l'indigo et 1/200.000 par la réaction du sulfate ferreux et de l'acide sulfurique.

1. *Comptes Rendus*, 25 novembre 1895, t. CXXI, p. 758.
2. *Chemical News*, tome LI, p. 39.

RÉACTIONS SPÉCIFIQUES DES NITRATES

Il convient de citer les réactions suivantes :

1° Celle d'Arnaud et Padé, fondée sur l'insolubilité complète du nitrate de cinchonamine en milieu acide;

2° Celle de Grimaux, consistant dans l'emploi d'une solution aqueuse de nitroquinétol acidulée à l'aide de l'acide sulfurique, laquelle donne immédiatement un précipité de nitrate de nitroquinétol en présence de l'acide nitrique libre ou d'un azotate ;

3° Celle de Denigès, qui est une réaction colorée; 1 centimètre cube d'une solution d'un nitrate ou d'acide azotique, 1/2 centimètre cube d'une solution d'antipyrine à 5 0/0, puis $1^{cc},5$ d'acide sulfurique pur et concentré, produisent après agitation une couleur carmin, très perceptible avec une solution ne renfermant que 1/2 0/0 d'acide nitrique.

Si l'on double la quantité de H^2SO^4, la teinte carmin tend vers l'orangé et même vers le jaune, mais redevient carmin par l'addition d'un volume d'eau égal à 2 ou 3 fois le volume du mélange. L'addition d'un excès de H^2SO^4 permet de reculer la limite de sensibilité de la réaction et d'apprécier encore nettement 1 gramme de $HAzO^3$ par litre. De plus, la teinte rose que produit l'addition de l'eau est spécifique.

L'acide azoteux en excès gêne la réaction et donne, dans les conditions ci-dessus indiquées, la teinte vert bleu de la nitroso-antipyrine, qui passe au jaune ou à l'orangé par addition de H^2SO^4 et au jaune clair par addition d'eau.

On peut néanmoins déceler les deux acides $HAzO^3$ et $HAzO^2$

DOSAGE DE L'ACIDE AZOTIQUE (libre ou à l'état de sel)

A. **Acide azotique seul.** — L'acide azotique libre dans une solution aqueuse peut être déterminé par plusieurs procédés :

1° En cherchant le poids spécifique de la solution et se reportant au tableau des densités et des teneurs correspondantes ;

1. Denigès, *Ann. de Ch. anal.*, 1900, p. 74.

DENSITÉS A ZÉRO	à + 15°	$HAzO^3$ 0/0	Az^2O^5 0/0	DENSITÉS A ZÉRO	à + 15°	$HAzO^3$ 0/0	Az^2O^5 0/0
1,559	1,530	99,84	85,57	1,391	1,372	59,59	51,08
1,557	1,529	99,52	85,30	1,371	1,353	56,10	48,08
1,542	1,514	95,27	81,66	1,349	1,331	52,33	44,85
1,533	1,506	93,01	79,72	1,341	1,323	50,99	43,70
1,521	1,494	89,56	76,77	1,315	1,298	47,18	40,44
1,513	1,486	87,45	74,95	1,291	1,274	43,53	37,31
1,507	1,482	86,17	73,86	1,253	1,237	37,95	32,53
1,488	1,463	80,96	69,39	1,225	1,211	33,86	29,02
1,462	1,438	74,01	63,44	1,187	1,172	28,00	24,00
1,455	1,432	72,39	62,05	1,171	1,157	25,71	22,04
1,450	1,429	71,24	61,06	1,115	1,105	17,47	14,97
1,441	1,419	69,20	59,31	1,075	1,067	11,41	9,77
1,420	1,400	65,07	55,77	1,050	1,045	7,72	6,62
1,400	1,381	61,21	52,46				

2° En se servant de la méthode acidimétrique générale et neutralisant un volume connu au moyen d'une liqueur alcaline titrée. Cette dernière méthode peut être aussi employée pour déterminer la proportion d'acide *libre* dans une solution contenant des azotates ;

3° En évaporant très doucement avec un excès d'ammoniaque et pesant l'azotate d'ammonium desséché ;

4° En évaporant en présence d'un excès pesé de litharge calcinant faiblement et pesant l'azotate avec l'oxyde de plomb en excès ;

5° En faisant agir sur un excès de bicarbonate de sodium et déterminant le poids d'anhydride carbonique dégagé dans un appareil exactement taré.

On peut, en outre, appliquer au cas de l'acide azotique seul toutes les méthodes indiquées par la suite pour les azotates.

B. **Azotates seuls.** — Lorsque l'acide azotique est à l'état de combinaison avec des bases, mais sans autre acide volatil, on peut recourir soit à la distillation de l'acide, soit à la calcination, avec ou sans réactif étranger, parfois à la précipitation des bases.

1° Distillation. — Voici comment Finkener conseille d'opérer. On introduit dans une cornue tubulée, dont le col est

étiré en pointe, 20 centimètres cubes d'eau, puis 10 centimètres cubes d'acide sulfurique ; on verse d'autre part dans un ballon à col étroit, de 200 centimètres cubes de capacité, 40 centimètres cubes de potasse titrée. La cornue et le ballon sont réunis hermétiquement à l'aide d'un tube en caoutchouc, de telle sorte que l'extrémité effilée de la cornue pénètre jusqu'au milieu du ballon, puis on porte à l'ébullition le liquide alcalin et le liquide acide en maintenant la tubulure ouverte. Lorsque l'air se trouve suffisamment expulsé par le dégagement de vapeur, on fait tomber par la tubulure l'azotate pesé et placé dans un petit tube en verre, on ferme aussitôt et l'on éteint le feu. On place alors la cornue dans un bain-marie, en refroidissant le ballon. L'acide azotique distille seul ; il suffit de prendre le titre de l'alcali après l'opération pour calculer facilement la proportion d'acide. Quand l'azotate contient des chlorures, il est nécessaire d'ajouter au contenu de la cornue une petite quantité d'oxyde d'argent encore humide.

2° Calcination. — Dans certains cas, on peut décomposer les azotates par la chaleur et peser l'oxyde restant. Si le sel était anhydre et si l'oxyde n'a pas changé de composition, la perte de poids correspond à l'acide azotique seul. C'est ce qui se présente pour les azotates des métaux terreux et des métaux proprement dits.

Calcination avec silice ou bichromate. — On peut souvent faciliter la décomposition de l'azotate par mélange préalable avec de la silice ou du quartz en poudre (Reich) ou avec du bichromate de potassium (Persoz), qui ont, en outre, l'avantage d'empêcher une attaque du creuset de platine par les azotates alcalins ou alcalino-terreux.

Le nitre, par exemple, bien desséché ou fondu à basse température et pulvérisé, est mélangé avec 5 ou 6 fois son poids de quartz en poudre, qui a été calciné et pesé d'avance dans le creuset de platine avec son couvercle. Le mélange étant intime, on chauffe doucement au rouge très sombre et on pèse de nouveau après refroidissement. La différence donne le poids de Az^2O^5.

Si l'on emploie le bichromate, on doit l'avoir préablement fondu et pulvérisé. Après en avoir introduit 2 grammes dans un creuset de platine, on y ajoute 1 gramme de l'azotate à essayer, préalablement desséché; on prend le poids de l'ensemble et l'on chauffe avec précaution, en élevant très lentement la température pour éviter les pertes par projection.

L'opération dure environ 30 minutes. On pèse après refroidissement, la perte de poids donne directement l'acide azotique. Il est prudent de renouveler la calcination pour s'assurer de la décomposition complète du nitrate.

Schaffgotsch a recommandé l'emploi du verre de borax dans la proportion de 3 parties pour 1 d'azotate.

Calcination avec sel ammoniac. — Joulie a conseillé la transformation de l'azotate en chlorure par calcination modérée avec du chlorure d'ammonium; on reprend par l'eau et l'on dose volumétriquement le chlore dans la solution, 1 de chlore équivaut à 1,52 de Az^2O^5. S'il y avait déjà des chlorures, comme dans les nitrates du commerce, il faudrait en faire une détermination préalable. La présence de sulfates alcalins ou d'oxyde de fer rend le procédé inexact, par suite de la formation de chlorures fixes.

Calcination avec carbone. — Cette méthode, proposée par Gay-Lussac, s'applique aux azotates alcalins seulement; ceux-ci sont transformés en carbonates par une calcination au rouge avec 4 parties de graphite ou de noir de fumée et 4 parties de chlorure de sodium fondu ou de peroxyde de fer. Le carbonate alcalin ainsi obtenu est titré au moyen d'un acide normal.

Un centimètre cube d'acide normal correspond à 54 milligrammes d'anhydride azotique, à 85 milligrammes d'azotate de sodium ou à 101 milligrammes d'azotate de potassium. Lorsque le mélange renferme des sulfates, ils se trouvent réduits en sulfures capables de fixer l'acide normal, au même titre que les carbonates; pour éviter cette cause d'erreur, il suffit de projeter à la surface de la masse fondue un peu de chlorate de potassium et de continuer à chauffer, tant qu'il se produit une effervescence.

Calcination avec cuivre. — On a quelquefois utilisé la décomposition des azotates par la chaleur pour mesurer en volume l'azote dégagé à l'état de liberté par un procédé analogue à celui qui est usité dans les analyses organiques, c'est-à-dire par l'emploi de tournure métallique chauffée au rouge, retenant l'oxygène et ne laissant passer que l'azote pur (Marignac, Broméis).

Calcination avec oxyde de chrome. — Signalons enfin la méthode de A. Wagner, basée sur la détermination pondérale de l'acide chromique formé, lorsque l'on calcine, dans un courant de gaz carbonique, un mélange d'azotate ($0^{gr},400$), d'oxyde de chrome (3 grammes) et de carbonate de sodium (1 gramme). 1 d'oxyde de chrome est transformé en acide chromique par 0,7068 d'acide azotique.

3° Emploi d'un alcali. — Lorsque l'on agit sur des azotates dont les bases sont précipitables par un alcali caustique ou carbonaté sans formation de sel basique, il suffit de les faire bouillir avec un excès d'une solution alcaline titrée. Après refroidissement, on étend à un volume déterminé, on filtre et, sur une portion aliquote, on dose l'alcalinité. On obtient par différence l'alcali combiné à l'acide azotique, ce qui permet de calculer facilement la proportion de ce dernier.

Si l'on emploie la baryte caustique, pour la précipitation, on éliminera dans le liquide filtré l'excès de baryte par un courant de gaz carbonique et, après nouvelle filtration, on déterminera la baryte restée en solution, par précipitation sous forme de sulfate,

1 de $BaSO^4$ correspond à 0,4835 de Az^2O^5.

C. **Azotates avec d'autres sels neutres.** — Dans certains cas, le tournesol permettant de constater que la dissolution saline est absolument neutre, l'acide azotique peut se calculer par différence, après avoir dosé les autres acides et toutes les bases.

On calcule : d'une part, l'oxygène total des bases *b* d'après le dosage de celles-ci ; de l'autre, l'oxygène des bases correspondant aux acides dosés *b'*, d'après la formule des sels neutres ($SO^3 + M^2O$, $2HCl + M^2O$, etc.).

La différence $b - b'$ représente l'oxygène des bases combinées à l'anhydride azotique non dosé ; cet anhydride doit donc contenir un poids d'oxygène cinq fois égal à $b - b'$, $(Az^2O^5 + M^2O)$ et son poids doit être :

$$x = \frac{Az^2O^5}{O^5} \times 5(b - b') = \frac{108}{80} \times 5(b - b') = 6{,}75\ (b - b').$$

Les erreurs de tous les dosages, sur les acides et sur les bases, se trouvent reportées et amplifiées sur Az^2O^5 ; on ne peut donc espérer qu'un résultat approximatif.

DOSAGE DIRECT DE L'ACIDE AZOTIQUE EN PRÉSENCE DE BASES ET D'ACIDES DIVERS

Les méthodes employées pour la détermination de l'acide azotique, dans le cas général de la présence d'autres acides et de bases quelconques, sont fondées sur la réduction de cet acide par différents procédés ; les uns conduisent à la transformation en bioxyde d'azote AzO, les autres à la transformation en ammoniaque AzH^3. Après la transformation, on procède au dosage, soit de l'ammoniaque dans le dernier cas, soit du bioxyde d'azote dans le premier. On peut aussi faire un dosage volumétrique en déterminant la quantité du réducteur qui a été consommé pour produire la réduction ; c'est ce que l'on fait dans la méthode de Pelouze, qui a été la première en date.

I. — *Méthodes fondées sur la réduction en bioxyde d'azote*

Emploi d'un sel ferreux. — α) *Méthode de Pelouze*[1]. — Cette méthode, à laquelle quelques perfectionnements ultérieurs ont donné assez de sûreté, convient au cas général d'un mélange d'azotates et de sels minéraux ordinaires (non oxydants), lorsque ce mélange ne contient pas de matières organiques.

Elle est fondée sur l'action d'un sel ferreux en présence d'un azotate dans une solution chlorhydrique à l'ébullition :

$$2MAzO^3 + 6FeCl^2 + 8HCl = 2AzO + 2MCl + 3Fe^2Cl^6 + 4H^2O.$$

1. *Ann. de Phys. et de Ch.*, t. XX, p. 129 ; — Frésénius, t. II, p. 439 ; — Fleischer, p. 134.

Pour 1 molécule d'acide azotique réduit en bioxyde d'azote, il y a 3 molécules de sel ferreux transformé en perchlorure. On détermine, au moyen d'une liqueur titrée, la proportion du fer qui a été converti en perchlorure et on en conclut la proportion d'acide ou d'anhydre azotique. En poids, 54 d'anhydrique azotique correspondent à 168 de fer, ou 1 gramme de Fe à $0^{gr},3214$ de Az^2O^5.

On prépare la solution de chlorure ferreux en traitant à chaud, par 100 centimètres cubes environ d'acide chlorhydrique concentré, 5 grammes pesés exactement de fil de fer supposé parfaitement pur ou pratiquement $5^{gr},025$ de fer marchand pur, à 0,005 de substances étrangères et 0,995 de fer. On opère dans un ballon jaugé de 500 centimètres cubes, que l'on remplit aussitôt après avec de l'eau bouillie jusqu'au trait de jauge; on ferme avec un bouchon à l'émeri.

On prend avec une pipette 100 centimètres cubes de cette dissolution encore chaude et on la maintient, au bain-marie, à une température voisine de 100°. On y verse, à l'aide d'une burette graduée, une dissolution de permanganate qui ne doit pas être trop concentrée, jusqu'au moment où, par l'addition de la dernière goutte de permanganate, la liqueur prend une coloration rose persistante. Tout le chlorure ferreux est alors transformé en chlorure ferrique. On lit sur la burette le volume V de permanganate qui a produit cette peroxydation. Le même effet aurait été produit par $0^{gr},3214$ d'Az^2O^5.

On recommence une opération toute semblable, mais en ajoutant d'abord la liqueur qui renferme l'azotate à doser. Il faut être sûr que l'acide azotique ne sera pas en quantité assez grande pour peroxyder tout le fer et même il est utile que le chlorure ferreux soit en excès assez grand; pour 100 centimètres cubes de la solution de chlorure ferreux, il convient de ne pas dépasser $0^{gr},15$ à $0^{gr},20$ d'acide azotique, et, par conséquent, environ $0^{gr},35$ de salpêtre ou $0^{gr},30$ de nitrate de sodium supposé assez pur. On chauffe vers 100° pendant une demi-heure au bain-marie ou à feu nu, jusqu'à ce que la liqueur, colorée d'abord en brun foncé par le bioxyde d'azote,

ait pris la teinte jaune du chlorure ferrique en dissolution acide. On vérifie, d'ailleurs, que les vapeurs qui se dégagent ne bleuissent plus un papier d'amidon sensibilisé par l'iodure de potassium. On verse alors avec la burette graduée la liqueur

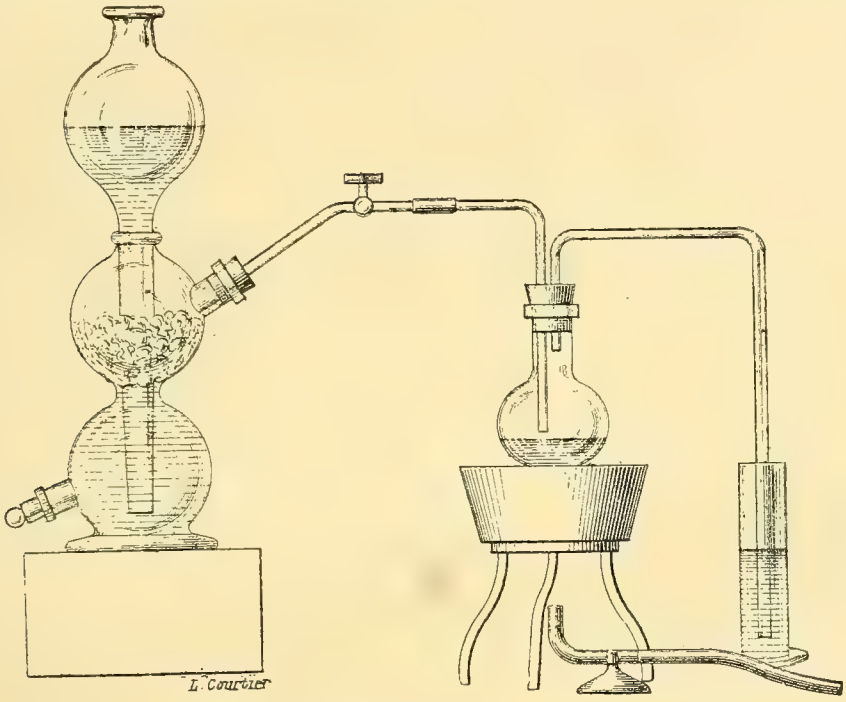

Fig. 17.

titrée de permanganate, jusqu'à apparition de la coloration rose persistante, et on lit le volume V′, qui a achevé la peroxydation du fer.

L'action oxydante de l'acide azotique contenu correspond à V — V′ de permanganate, et, par conséquent, le poids d'anhydride azotique est :

$$x = 0^{gr},3214 \times \frac{V - V'}{V}.$$

La principale cause d'erreur à éviter est l'action de l'air sur le bioxyde d'azote dégagé, qui peut reproduire de l'acide azotique. Aussi est-il bon d'opérer dans un gaz inerte et, pour cela, de faire rendre un peu au-dessus de la surface du liquide un courant de gaz carbonique parfaitement exempt d'air (*fig.* 17). Il faut aussi pousser l'ébullition assez loin pour qu'il ne reste plus du tout de bioxyde d'azote dans les liqueurs où l'on doit verser le permanganate.

Une autre cause d'erreur est due à l'emploi du caméléon dans une liqueur relativement très chlorhydrique, ce qui tend à produire une certaine quantité de chlore libre, avec décomposition du permanganate. On peut l'éviter en faisant usage d'une solution de bichromate de potassium pour la détermination volumétrique du protochlorure de fer. D'autres chimistes préfèrent la détermination directe du chlorure ferrique, soit à l'aide de protochlorure d'étain[1], soit par l'iodure de potassium, avec dosage de l'iode mis en liberté par l'hyposulfite de sodium[2], soit enfin par l'hyposulfite de sodium en présence d'un sel de cuivre[3]. Ces différents procédés volumétriques seront décrits au chapitre du fer; ils donnent en moyenne des résultats satisfaisants, mais cependant moins précis que ceux basés sur les méthodes que nous allons exposer.

Baillache[4] a modifié le procédé de Pelouze en remplaçant le chlorure ferreux par le sulfate ferreux fortement acide, ce qui a l'avantage de rendre l'expulsion du bioxyde d'azote plus facile, sans entraînement de chlorure ferrique, et de permettre un dosage plus précis du sel ferreux par le permanganate. La solution ferreuse employée par l'auteur contient 100 grammes de sulfate de fer cristallisé et 75 centimètres cubes d'acide sulfurique par litre.

Signalons encore le dispositif employé par Holland[5], pour éviter l'emploi d'une atmosphère d'hydrogène ou de gaz carbonique[1]. Il consiste en un petit ballon à long col, A (*fig.* 18), dont l'extrémité est reliée à un tube de petit diamètre T par un tube de caoutchouc C fermé avec une pince P. Au col du ballon est soudé un petit tube de verre B portant un tube de caoutchouc. On introduit le liquide à essayer, préalablement neutralisé s'il y a lieu, dans le ballon par l'intermédiaire du tube B, dont le caoutchouc est muni d'un entonnoir, la pince P étant desserrée. On enlève l'entonnoir, après l'avoir lavé avec quelques

1. C.-D. Braun, *Journ. prakkt. chem.*, LXXXI, 421.
2. *Ibid.*, p. 423.
3. Oudemann, *Zeitschrift für analyt. Chem.*, VI, 129.
4. *C.R.*, tome CVIII, p. 1122.
5. *Zeitschrift f. analyt. Chem.*, VIII, p. 452.

centimètres cubes d'eau, et l'on porte à l'ébullition le liquide contenu dans le ballon pour expulser l'air entièrement; lorsque ce résultat est atteint, on ferme B à l'aide d'une baguette de verre enfoncée dans le caoutchouc. La vapeur s'échappe alors par le tube T plongeant dans un volume déterminé de solution ferreuse acide placée en F. On enlève la lampe; A se refroidit, la vapeur se condense; il en résulte un vide mis à profit, en agissant avec précaution sur la pince P, pour faire pénétrer dans le ballon la presque totalité de la solution ferreuse. On ajoute à plusieurs reprises une petite quantité d'eau bouillie, que

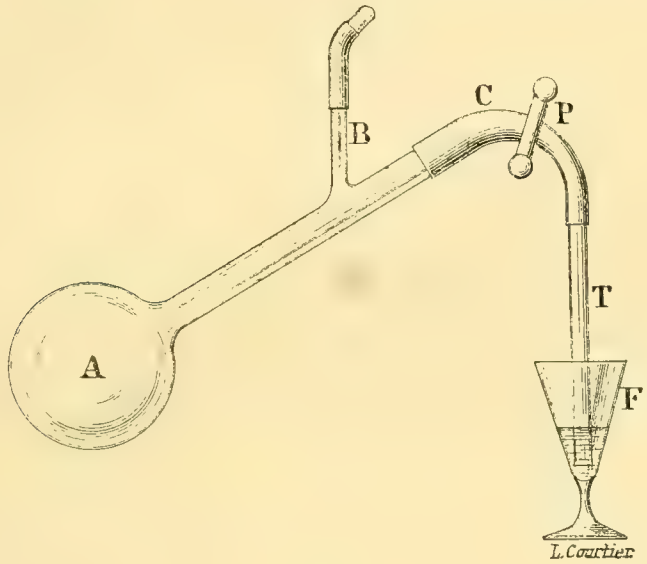

Fig. 18.

l'on absorbe chaque fois pour entraîner dans le ballon la totalité de la solution, en veillant scrupuleusement à ce qu'il ne pénètre pas d'air et, pour cela, maintenant le tube T toujours plein de liquide. La pince P étant bien fermée, on place le tout dans un bain-marie à 100° pendant une demi-heure; finalement on porte à l'ébullition en ouvrant la pince pour expulser tout le bioxyde d'azote et on titre le fer peroxydé.

Remarque. — La méthode de Pelouze et celles qui en sont dérivées supposent toujours qu'il n'y ait, avec les azotates, aucune substance oxydante ou réductive qui puisse modifier l'effet de l'acide azotique sur le sel ferreux.

Il faut donc exclure tout sel oxydant, tels que les chlorates, iodates, chromates, manganates, etc. Il faut également suppo-

ser l'absence de tout corps réducteur, notamment des matières organiques. Or il arrive souvent que les substances, où l'on se propose de doser l'acide nitrique, renferment des matières organiques ou des sels ammoniacaux.

Dans ce cas, il est nécessaire de les éliminer par une opération préalable. Cette opération peut être conduite, comme l'a enseigné Boussingault, et comme nous l'exposerons un peu plus loin (p. 109), en parlant de sa méthode de recherche des nitrates dans les terres au moyen de l'indigo.

β) *Méthode de Schlœsing.* — Au lieu de chercher à doser le sel ferrique formé par la décomposition de l'acide azotique, on peut doser le produit même de cette décomposition, c'est-à-dire le bioxyde d'azote résultant de cette même réaction :

$$2MAzO^3 + 6FeCl^2 + 8HCl = 2AzO + 2MCl + 3Fe^2Cl^6 + 4H^2O.$$

Tel est l'objet des deux procédés que Th. Schlœsing a employés et qui conduisent : l'un au dosage du bioxyde d'azote gazeux en volume, l'autre au dosage acidimétrique de l'acide azotique obtenu par sa transformation. Ces méthodes offrent l'avantage de pouvoir s'appliquer en présence de matières organiques. Nous exposerons d'abord la méthode avec *dosage acidimétrique.*

L'appareil, où se produit la réduction de l'acide azotique et sa transformation en bioxyde d'azote, se compose d'une cornue tubulée ou d'un ballon A (*fig.* 19), dont le col étiré à la lampe est relié par un tube de caoutchouc *f* à un tube de verre étroit *g*, sur l'autre bout duquel on adapte un second tube plus étroit en caoutchouc *h*, de $0^m,15$ de longueur environ.

Pour faire une opération, on dissout dans l'eau le poids jugé convenable du nitrate à essayer, ou bien, si l'on a une dissolution étendue, on la concentre par évaporation, après y avoir ajouté un peu de chaux, si elle était acide, de manière à éviter toute perte. On introduit la liqueur dans le ballon A, en se servant d'un petit entonnoir à long col, graissé au dehors, de façon qu'il ne reste pas de liquide adhérent à l'entonnoir ou à la tubulure du ballon. On verse ensuite, de la même manière, une dissolution concentrée de protochlorure de fer et

ensuite de l'acide chlorhydrique, en ayant soin de laver successivement avec ces deux liquides la capsule et l'entonnoir qui ont contenu le nitrate. On ajoute enfin une petite quantité d'eau pour achever le lavage.

On ôte l'entonnoir de la tubulure et on y adapte un tube de caoutchouc, qui la met en communication avec un appareil à dégagement d'acide carbonique pur, muni d'un robinet. On fait passer le courant de gaz, afin de chasser entièrement l'air

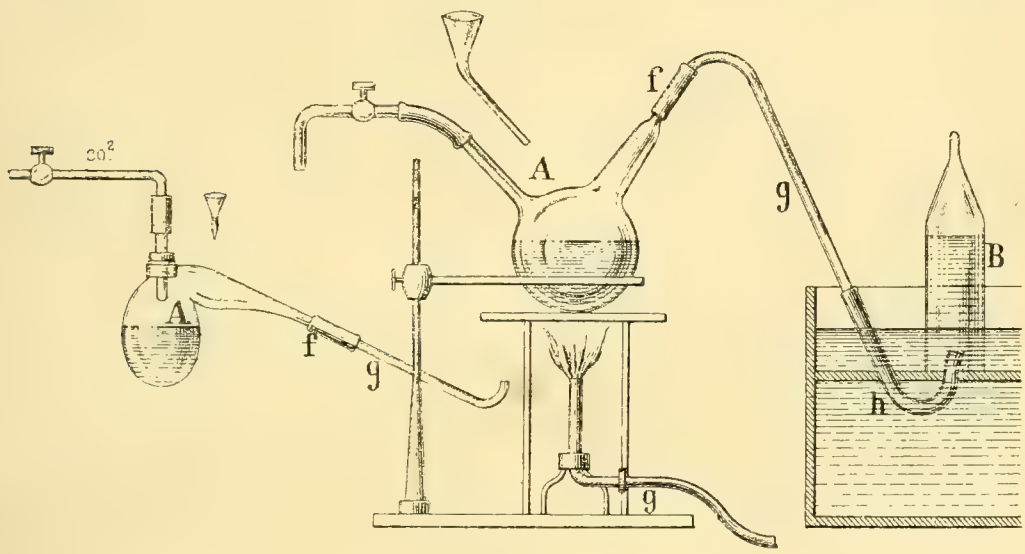

Fig. 19.

du ballon. Après quelques minutes, on essaie le gaz en le recevant dans une éprouvette remplie d'une solution de potasse et retournée; on s'assure si le gaz est entièrement absorbé par la potasse, sans aucun résidu.

Alors seulement on introduit l'extrémité du tube à dégagement sous la cloche B, qui a été retournée sur le mercure après avoir été parfaitement privée d'air. A cet effet, on l'a remplie d'eau d'abord et ensuite de mercure ; puis on y a fait passer, au moyen d'une pipette recourbée, quelques centimètres cubes d'une dissolution de potasse.

On ferme le robinet d'arrivée du gaz carbonique et on chauffe le ballon A ou la cornue avec la lampe à alcool. Le liquide devient brun foncé, presque noir, par suite de la formation du bioxyde d'azote, qui se dissout dans le sel ferreux; mais les combinaisons du bioxyde d'azote avec le sel ferreux

se détruisent par la chaleur et le liquide passe au jaune, à moins qu'il ne soit coloré par des matières organiques. La réaction est ordinairement terminée au bout de huit à dix minutes. La couleur de la dissolution dans le ballon indique assez bien la fin de la réaction et la disparition du bioxyde d'azote.

On fait passer la totalité de ce gaz dans la cloche en balayant le reste de l'appareil par un courant d'anhydride carbonique pur et, pour cela, on rouvre le robinet d'arrivée, en ayant soin de donner au gaz carbonique une pression suffisante pour vaincre la résistance du mercure.

Lorsque l'on est assuré que tout le bioxyde d'azote est dans la cloche B, on retire le tube de caoutchouc *h*. Le bioxyde d'azote se trouve alors isolé et doit être dosé.

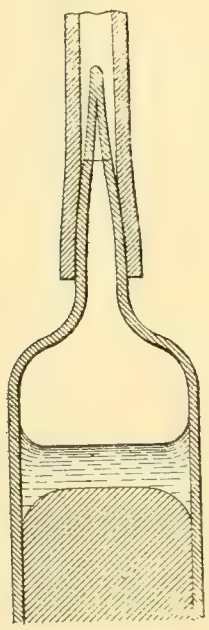

Fig. 20.

L'extrémité supérieure de la cloche a été étirée (*fig.* 20), fermée et arrondie, de manière à ne pas risquer de percer le caoutchouc dont on doit la coiffer. Il est bon de faire dans la partie étirée un trait de lime, qui permettra plus tard de la casser aisément entre les doigts sous le caoutchouc. La capacité de la cloche doit être de quatre ou cinq fois le volume de gaz à recevoir.

Le *bioxyde d'azote* s'est rassemblé au bout de la cloche; il a été bien débarrassé de toute trace de vapeur acide par la potasse. Il ne peut pas toujours être déterminé par une simple mesure de volume, parce que les matières organiques mélangées au nitrate pourraient avoir donné naissance à un peu d'hydrocarbure gazeux, qui rendrait légèrement inexacte la détermination du composé azoté; mais il peut être transformé par l'oxygène en présence de l'eau en acide azotique, que l'on dosera ensuite par une liqueur alcaline titrée. Le bioxyde d'azote étant seul capable de donner naissance à un acide par absorption d'oxygène humide et se trouvant d'ailleurs entièrement ramené à

l'état d'acide nitrique, le dosage sera fait avec une grande exactitude, sous la forme même où l'azote existait dans le nitrate.

L'oxydation du bioxyde d'azote se fait dans un ballon D (*fig.* 21), dont le col étiré reçoit un tube de caoutchouc à parois assez épaisses et un peu long. Le ballon contient de l'eau distillée, que l'on pourra chauffer à l'ébullition. Le caoutchouc *l* est relié à un tube en verre *m*, qui se termine lui-même

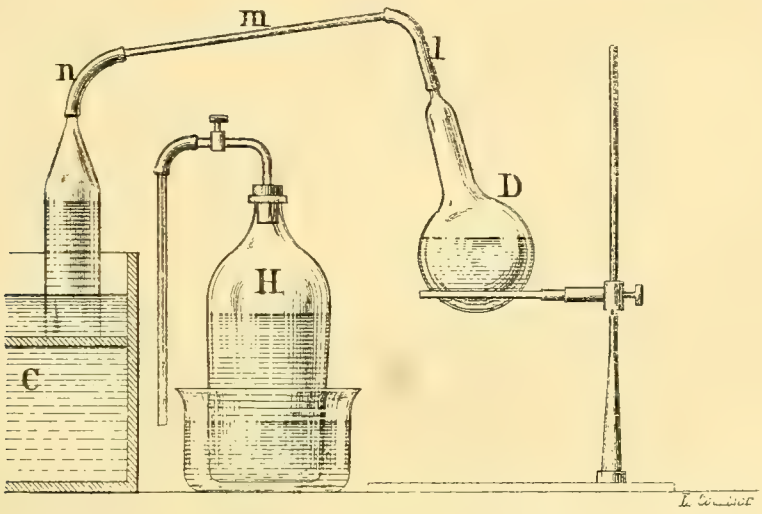

Fig. 21.

par un tube de caoutchouc *n* de $0^m,10$ de long. On chasse absolument tout l'air du ballon par l'ébullition de l'eau et on réunit le tube de caoutchouc à la pointe effilée de la cloche B; puis on casse l'extrémité de cette pointe; la vapeur s'y précipite en refoulant la solution de potasse. On écarte la lampe et, la pression diminuant vite dans le ballon, le bioxyde d'azote y passe assez rapidement. On règle la vitesse du courant gazeux en pressant avec les doigts le tube de caoutchouc. On l'arrête et on ferme avec une pince, dès que la potasse arrive près de la partie effilée de la cloche[1].

Pour faire arriver dans le ballon D les dernières traces de bioxyde d'azote, on fait passer sous la cloche D 20 ou 30 centimètres cubes d'*hydrogène pur* et on desserre la pince, qu'on

1. Pour éviter plus sûrement encore l'introduction de potasse dans le ballon, ce qui fausserait l'essai, on remplace quelquefois le tube droit, *m*, par un tube présentant deux petits renflements pour arrêter le liquide un temps suffisant.

replace ensuite, en ayant toujours bien soin de ne pas laisser passer de potasse dans le tube. On lave ainsi trois fois la cloche B pour entraîner tout le bioxyde d'azote; enfin on réunit le tube de caoutchouc *n* au tube en verre d'un réservoir à *oxygène*[1], dont on ouvre le robinet. Quand on desserre la pince, l'oxygène pénètre dans le ballon. Il se fait aussitôt des vapeurs rutilantes, qui disparaissent au contact de l'eau. Au bout d'un quart d'heure on est assuré de la transformation complète de AzO en $HAzO^3$ par l'oxygène en présence de l'eau et on dose l'acide azotique libre régénéré au moyen d'une solution titrée et très étendue de potasse.

γ) *Mesure du bioxyde d'azote en volume.* — La méthode de Schlœsing, telle que nous venons de la décrire, est d'une application fort délicate et ne fournit de résultats précis qu'entre les mains d'un opérateur bien exercé. Elle est rendue plus aisée par l'emploi d'un dispositif plus simple ne nuisant d'ailleurs en rien à sa précision. L'appareil comprend un ballon B de 200 centimètres cubes environ (*fig.* 22), muni de deux tubes C et D avec caoutchouc et pinces : l'un se rend sous une cloche E divisée en dixièmes de centimètre cube reposant sur une solution de soude au dixième, dont elle est aussi remplie; l'autre se termine dans le ballon par une partie très étroite, presque capillaire.

La solution, ayant un volume de 30 à 50 centimètres cubes et ayant été rendue légèrement alcaline, est chauffée à l'ébullition de manière à chasser l'air par les deux tubes. Au bout de quelque temps, on constate s'il ne se dégage plus que de la vapeur d'eau en engageant le tube sous la cloche et voyant s'il ne se produit aucune bulle gazeuse. On fait alors plonger l'autre tube dans un verre contenant une solution chlorhydrique de *chlorure ferreux* étendu d'eau; on ferme les deux pinces et on éloigne la flamme. En desserrant un peu la pince de gauche, on laisse pénétrer dans le ballon, où s'est fait le vide, de 20 à

1. Au lieu d'oxygène, on pourrait employer l'air ordinaire; mais il en faudrait un trop grand volume pour opérer la transformation, s'il y avait beaucoup de nitrate.

30 centimètres cubes de la solution, puis quelques centimètres cubes d'*acide chlorhydrique concentré;* on serre la pince et on chauffe de nouveau le ballon. On remplace la pince de droite par la pression des doigts et, dès qu'on sent que les gaz dégagés tendent à refouler le liquide, on les laisse passer et pénétrer sous la cloche. On continue aussi longtemps que le volume gazeux augmente, puis on retire le tube de dégage-

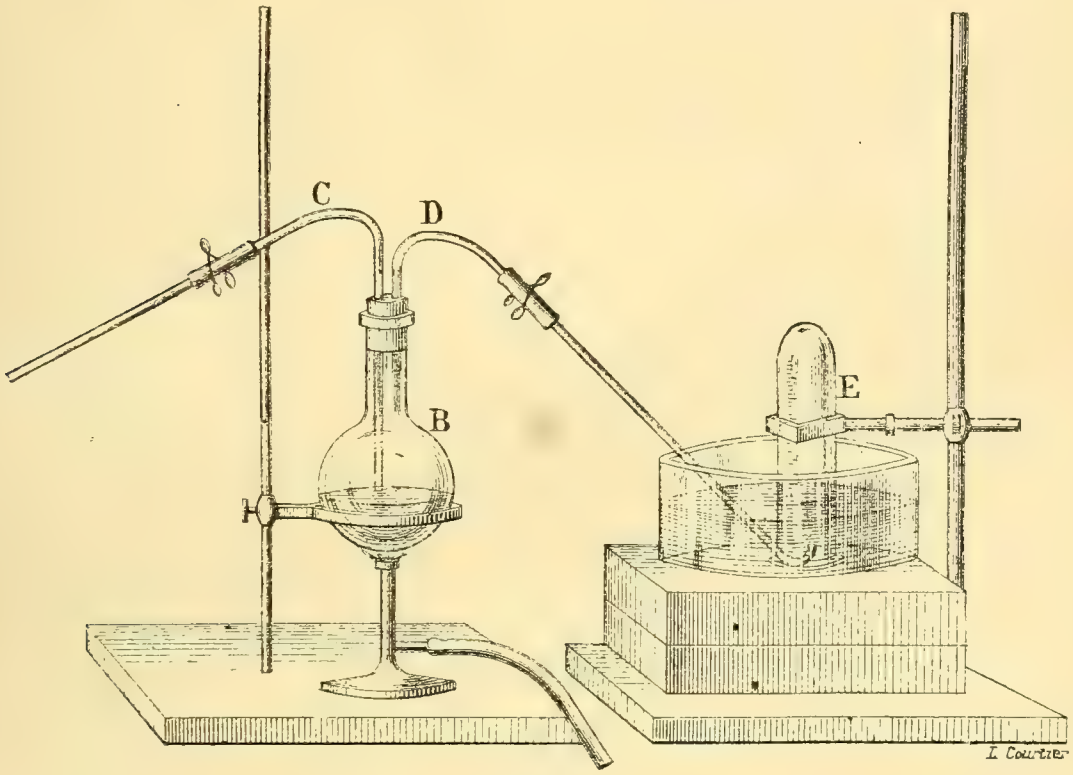

Fig. 22.

ment, on fait passer la cloche sur la cuve à eau, et on lit le volume, en même temps qu'on prend note de la température et de la pression :

$$V_0 = \frac{V_t\,(H - f)}{(1 + \alpha t)\,0{,}760}.$$

Le volume de AzO étant exprimé en centimètres cubes, on aura le poids de l'anhydride azotique Az^2O^5, exprimé en milligrammes, en multipliant par 2,418. On évite les calculs en faisant usage du baromètre d'Esbach, et l'on n'a plus alors qu'à diviser par 76 le nombre exprimant la hauteur de mercure dans les branches du petit instrument pour avoir le coefficient

par lequel il faudra multiplier le volume du gaz mesuré dans l'éprouvette.

ε) *Procédé rapide de Schlœsing.* — Dans les laboratoires où l'on a un grand nombre de nitrates à essayer, on peut se servir d'un procédé analogue au précédent, mais disposé de façon que le même appareil puisse servir une dizaine de fois de suite.

Le petit ballon où doit se faire la réaction (*fig.* 23) porte un bouchon à deux tubes : l'un sert au dégagement, l'autre est

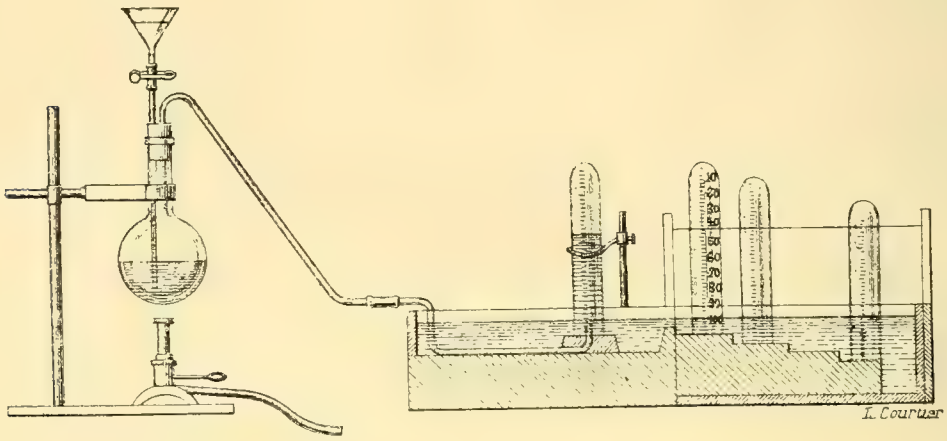

Fig. 23.

capillaire et sert à l'introduction des liquides ; celui-ci plonge jusqu'au fond et porte un petit entonnoir, qui lui est relié par un tube de caoutchouc, qu'on peut fermer et ouvrir à volonté au moyen d'une pince de Mohr. On a mis d'avance dans le ballon une dissolution chlorhydrique de sel ferreux, on bouche et on verse dans l'entonnoir 2 à 3 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, que l'on fait écouler dans le tube capillaire en desserrant légèrement la pince. On porte à l'ébullition pour chasser l'air complètement ; puis on introduit lentement par le tube capillaire (de crainte d'absorption, si la liqueur était notablement refroidie), la dissolution de nitrate ; avant que l'entonnoir soit tout à fait vide, on le lave à deux reprises, par introduction de 10 centimètres cubes environ d'acide chlorhydrique, et on laisse la pince serrée. On reçoit le gaz dégagé dans une éprouvette graduée sur la cuve à eau ; la réaction est terminée, quand il ne passe plus de gaz dans le

tube avec les vapeurs condensées qui forment une colonne liquide.

Les éprouvettes ayant une capacité graduée de 100 centimètres cubes, qui est le volume à 20° de AzO dégagé par $0^{gr},433$ de $KAzO^3$ ou 0,364 de $NaAzO^3$, on ne doit opérer que sur un poids moindre, par exemple $0^{gr},40$ de $KAzO^3$ ou 0,30 de $NaAzO^3$; on fera donc une liqueur normale de 80 grammes du premier ou de 60 grammes de second par litre et on prendra 5 centimètres cubes de cette liqueur.

On peut recommencer aussitôt sur une autre dissolution en remplaçant l'éprouvette, et cela plusieurs fois de suite sans changer le sel de fer contenu dans le ballon ; c'est extrêmement rapide.

La lecture du volume du gaz nécessiterait toutes sortes de corrections de température, de pression, d'humidité, et serait sujette à de grandes erreurs, à cause de la légère solubilité du gaz dans l'eau et surtout de l'action très sensible de l'oxygène contenu dans l'eau sur le bioxyde d'azote. Mais on réussit à s'affranchir en grande partie de ces difficultés en se bornant à une lecture comparative. Vers le milieu de la série des essais, on en fait un sur un poids déterminé d'un nitrate pur ou plutôt sur un volume connu d'une solution normale de titre exactement connu de nitrate de potassium ou de sodium ; le bioxyde d'azote dégagé est soumis aux mêmes influences que celui des autres éprouvettes et le rapport des volumes obtenus fait connaître avec une suffisante approximation le rapport des quantités d'acide nitrique.

La série des éprouvettes remplies du gaz des essais est placée dans la seconde partie de la cuve à eau, qui présente des gradins ; on enfonce plus ou moins suivant le volume de gaz, pour que les niveaux intérieur et extérieur soient à peu près les mêmes et qu'on puisse lire sans correction. Les éprouvettes sont maintenues verticales par des fils de cuivre tendus entre deux montants en bois.

L'eau de la cuve, qui peu à peu se chargerait d'acide chlorhydrique est renouvelée au moyen d'un robinet d'arrivée et

d'un trop plein. Connaissant la proportion exacte d'acide azotique contenu dans le volume employé de liqueur normale de nitrate, il suffit de multiplier ce poids par le rapport des volumes gazeux obtenus avec la liqueur à essayer et avec la liqueur normale pour avoir le poids d'acide azotique contenu dans l'essai.

Il faut supposer, bien entendu, qu'il ne se dégage pas d'autre gaz que le bioxyde d'azote ; car ni l'anhydride carbonique, ni l'hydrogène carboné ne se trouverait retenu ; leur volume s'ajouterait donc à celui du gaz qui doit seul être mesuré.

Ce genre d'essai est le plus ordinairement appliqué aux nitrates de sodium ou de potassium employés soit par l'agriculture, soit pour la fabrication du salpêtre et de la poudre. La liqueur normale étant de même nature et correspondant à un même poids de matière que la prise d'essai à examiner, le rapport des volumes obtenus exprimé en centièmes indique précisément la teneur de l'essai en nitrate pur.

Cette solution rapide et fort approchée répond bien aux nécessités des essais à faire dans le commerce pour l'industrie ou pour l'agriculture.

On remarquera que les écarts vont en s'accentuant de plus en plus, à mesure que la teneur en nitrate diminue ; mais on peut y remédier et obtenir des résultats aussi approchés pour des substances pauvres en azotates que pour des substances riches, en opérant sur de plus grandes quantités et concentrant les solutions de manière à recueillir des volumes gazeux de bioxyde d'azote toujours à peu près égaux. C'est ce qu'on devra faire pour les eaux naturelles, qui contiennent très peu de nitrates.

ε) *Appareil de Servatius.* — Les deux appareils précédents sont employés spécialement pour l'essai des nitrates, qui, sous l'action du protochlorure de fer, ne donnent pas naissance à d'autres gaz que du bioxyde d'azote. Dans l'examen de différents produits, tels qu'engrais, mélasses et matières organiques diverses, on peut avoir à craindre la production d'acide carbonique, d'oxyde de carbone, parfois d'hydrogène carboné, dont

le volume s'ajouterait à celui du bioxyde d'azote et fausserait le dosage.

Pour en tenir compte, Servatius a imaginé un eudiomètre en trois parties superposées, qui permet de mesurer et d'absor-

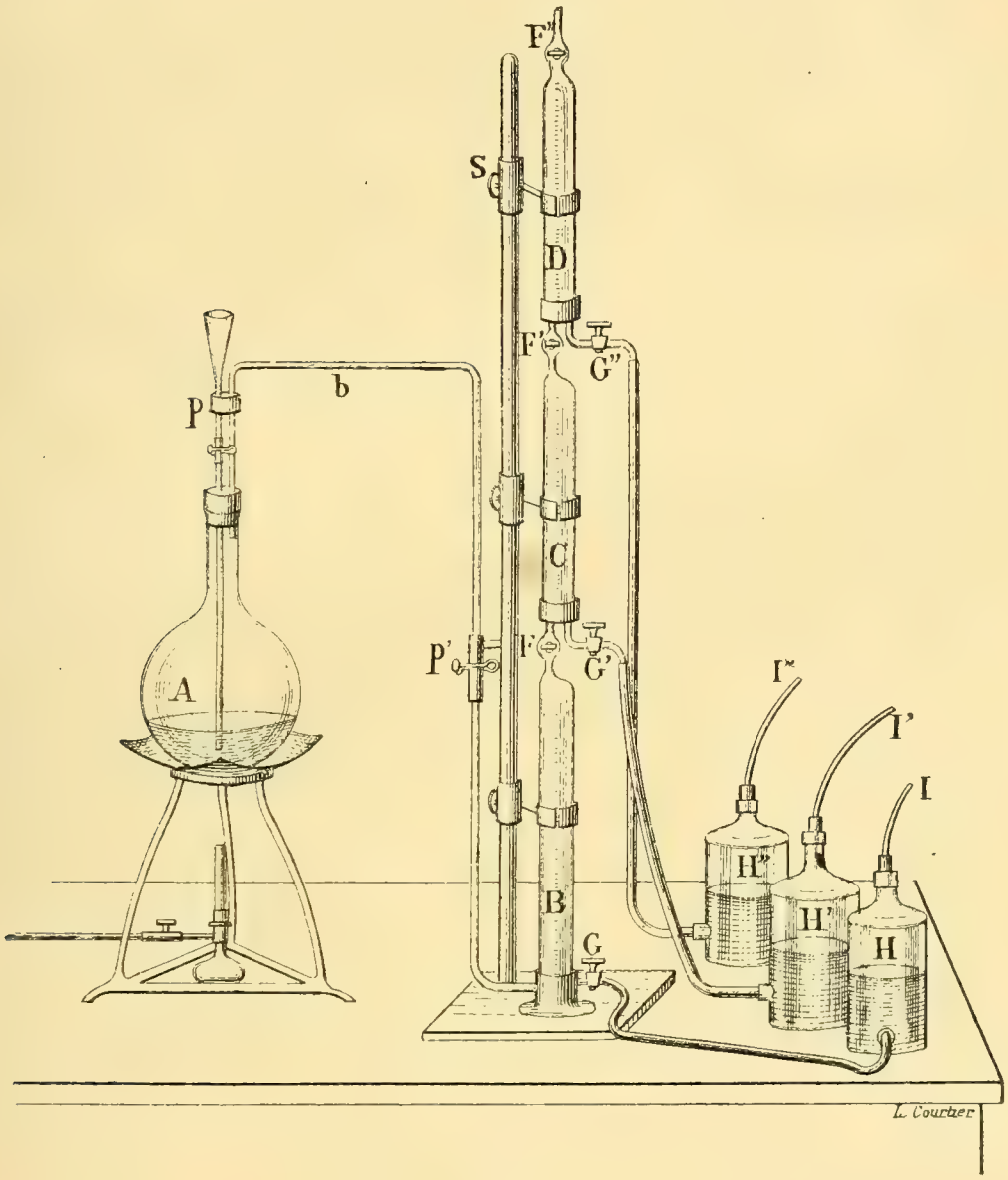

Fig. 24.

ber successivement les gaz, de manière à les distinguer, et, en même temps, d'opérer d'une façon en quelque sorte continue[1].

Le ballon A (*fig.* 24), où se fait la réaction de l'acide azotique sur le protochlorure de fer, porte deux tubes, l'un avec

1. *Génie civil*, t. XIII, 1888, p. 122.

entonnoir et pince de Mohr pour l'introduction des liquides, l'autre recourbé, avec pince de Mohr, pour conduire les gaz sous l'eudiomètre, qui est sectionné en trois cloches graduées superposées, B, C, D, fixées à un support et munies de robinets, F, F′, F″, permettant de les isoler.

Trois flacons à tubulures, H, H′, H″, communiquant par des tubes en caoutchouc avec les robinets G, G′, G″, servent de réservoir aux réactifs et peuvent être soulevés de manière à mettre le liquide au même niveau dans la cloche et dans le flacon, pour la lecture des volumes gazeux.

Lorsque l'on a recueilli dans la cloche inférieure les gaz produits dans le ballon A et qu'on les a mesurés, on les fait passer dans la cloche du milieu, en soulevant le flacon H rempli d'eau et ouvrant les robinets F et G′ ; on ferme F, lorsque le niveau de l'eau y arrive exactement, puis, tandis qu'on prépare en A une seconde opération, on continue le mesurage des gaz dans la seconde cloche C, qui contient, ainsi que le flacon H′, une dissolution de potasse ; l'absorption de l'acide carbonique étant faite, on soulève le flacon H′ pour faire la lecture du volume restant, à la pression atmosphérique, et ensuite pour faire passer le gaz dans la cloche supérieure D, après avoir ouvert les deux robinets F′ et G″. On ferme F′, la cloche supérieure, et le flacon I″ contenant une solution concentrée de sulfate ferreux ; on y fait absorber entièrement le bioxyde d'azote, puis on mesure le gaz restant, ramené à la pression atmosphérique, par l'élévation du flacon H″. Ce gaz, ordinairement en quantité peu considérable, peut être, suivant les cas, de l'oxyde de carbone ou de l'hydrogène carboné ; il est facile de le recueillir par le robinet F″ pour un examen spécial.

L'appareil Servatius permet d'aller aussi vite que s'accomplissent les opérations dans le ballon A à la suite les unes des autres.

Emploi du mercure. — Les azotates, agités avec de l'acide sulfurique en présence du mercure, cèdent tout leur azote sous forme de bioxyde d'azote :

$$2HAzO^3 + 3H^2SO^4 + 6Hg = 2AzO + 4H^2O + 3Hg^2SO^4.$$

Le gaz est dégagé dans un appareil spécial, dont nous allons parler, et mesuré dans le volumètre de Lunge, dont nous avons décrit le fonctionnement (t. I, p. 948).

L'appareil à dégagement est formé de deux tubes F et G, réunis par un tuyau de caoutchouc épais (*fig.* 25). Un robinet à double voie *h*, placé à la partie supérieure du tube G, permet d'établir la communication soit avec l'entonnoir *g*, soit avec le tube mesureur, qui est mis en communication par *e* avec le tube G. Les tubes étant pleins de mercure, on verse en G la dissolution concentrée de l'azotate et, par la manœuvre du robinet *h*, on l'introduit en G sans entraîner d'air. L'entonnoir est nettoyé deux fois avec quelques centimètres cubes d'acide sulfurique concentré et pur, que l'on fait également passer en G. On agite fortement pendant quelques minutes, puis on réunit le petit tube *e* au volumètre (*fig.* 344 du t. I, p. 949), dans lequel on fait passer, pour le mesurer, le bioxyde d'azote dégagé.

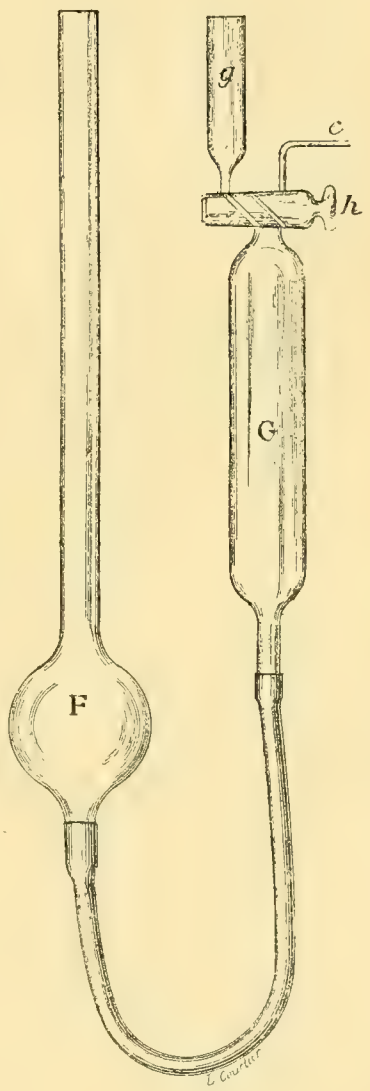

Fig. 25.

1^{cc} de AzO à 0° et 760^{mm} correspond à 2^{mgr} de Az^2O^5 ou à $2^{mgr}820$ de $HAzO^3$.

Emploi du chlorure cuivreux. — Ferdinand Jean a proposé, en 1875, un procédé de dosage volumétrique basé sur les observations suivantes :

1° En présence d'un grand excès d'acide chlorhydrique, les moindres traces de sels cuivriques sont décelées par la couleur jaune intense que prend la solution;

2° Les solutions aqueuses de sels cuivriques additionnées

d'acide chlorhydrique sont instantanément réduites à l'ébullition par le protochlorure d'étain;

3° Lorsqu'on fait bouillir une solution très acide de protochlorure de cuivre avec un azotate, il se forme une quantité de bichlorure correspondante au poids d'acide azotique employé, quantité que l'on détermine facilement en ajoutant une solution titrée de protochlorure d'étain jusqu'à disparition de la coloration jaune due au sel cuivrique.

On prépare une dissolution de sulfate de cuivre à 40 grammes de sel cristallisé par litre, une solution de protochlorure d'étain à 20 grammes de sel et 300 centimètres cubes d'acide chlorhydrique par litre; enfin une solution titrée d'azotate de potassium, dont 5 centimètres cubes renferment 10 milligrammes d'acide azotique.

Pour déterminer le titre de la solution d'étain, on porte à l'ébullition, dans un petit ballon de verre, 10 centimètres cubes environ de la solution cuivrique et 25 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, et l'on ajoute, au moyen d'une burette, de la solution stanneuse, jusqu'à ce que la liqueur devienne incolore. On introduit alors 5 centimètres cubes de la solution d'azotate de potassium et, après ébullition de trois minutes pour expulser le bioxyde d'azote, on verse goutte à goutte la solution d'étain jusqu'à nouvelle décoloration. La seconde addition fournit le nombre de centimètres cubes de solution d'étain correspondant à 10 milligrammes d'acide azotique. Il est facile, en opérant d'une manière analogue, de déterminer la teneur d'un nitrate ou d'un engrais.

S'il y avait un sel ferrique, il colorerait la solution en jaune, et il se réduirait en consommant du sel stanneux; il serait donc nécessaire d'éliminer à l'avance le peroxyde de fer par addition de potasse et filtration. Les matières organiques fausseraient les résultats. En leur absence, la méthode peut être avantageusement employée, parce qu'elle est rapide et précise.

1. *Comptes Rendus*, 22 mars 1875.

II. — *Méthodes fondées sur la transformation en ammoniaque*

Procédés de voie sèche. — Ils sont applicables aux liqueurs contenant de l'acide azotique en présence de matières organiques. Comme dans la méthode Schlœsing ou ses diverses modifications, on réduit tout d'abord l'acide azotique en bioxyde d'azote, sous l'influence d'un sel ferreux, puis le bioxyde d'azote est transformé en ammoniaque, soit par l'action de l'hydrogène en présence d'éponge de platine, soit par celle de l'hydrogène sulfuré en présence de chaux sodée.

Emploi de l'hydrogène et de l'éponge de platine. — L'ap-

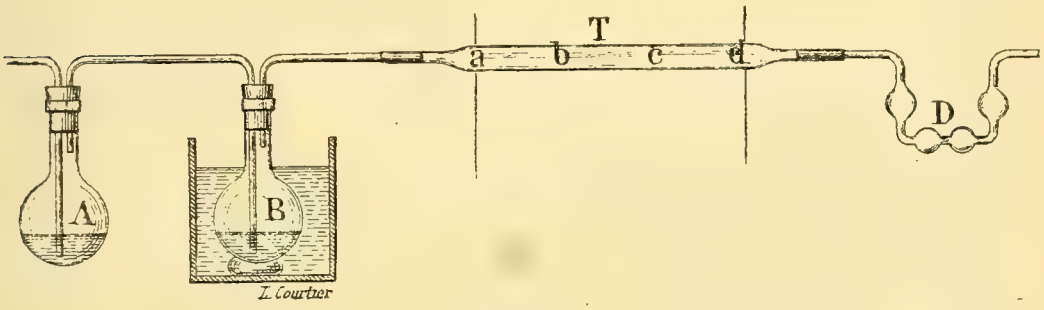

Fig. 26.

pareil comprend : 1° un ballon A (*fig.* 26), dans lequel on introduit un volume mesuré de la liqueur proposée avec 150 centimètres cubes de dissolution concentrée de chlorure ferreux et 3 à 4 centimètres cubes d'acide chlorhydrique ; 2° un second ballon B, placé dans l'eau froide, lesté avec un peu de mercure et contenant une dissolution concentrée de potasse ; 3° un tube T en verre vert, à extrémités effilées, placé sur une grille à gaz et contenant, en *a*, un tampon d'amiante, en *b* de la chaux sodée, en *c* de l'éponge de platine, en *d* un tampon d'amiante ; 4° un tube à boules D garni d'acide sulfurique titré.

Avant de placer le tube absorbeur D, on balaye l'air de l'appareil par un courant d'hydrogène, puis on dessèche parfaitement le tube T et son contenu. On assujettit alors D et l'on porte à l'ébullition le contenu de A, en maintenant un courant rapide d'hydrogène et chauffant le tube T au dessus du rouge sombre.

L'hydrogène entraîne le bioxyde d'azote formé en A, en même temps que des vapeurs d'eau et d'acide chlorhydrique, qui sont en majeure partie retenues en B par la potasse concentrée et froide; la chaux sodée du tube C a pour but de les arrêter complètement et de ne laisser arriver sur le platine que les gaz secs (hydrogène et bioxyde d'azote). L'éponge de platine au rouge détermine la combinaison, avec formation d'ammoniaque et d'eau, qui sont retenus par l'acide titré du tube à boules D. On évalue ensuite la proportion d'ammoniaque dans la liqueur sulfurique.

Le procédé n'est applicable que lorsqu'il y a très peu d'acide azotique et que la décomposition peut être complète en dix minutes au plus; on l'obtient alors avec une exactitude remarquable. Dès qu'il y a plus de 3 centigrammes d'acide, le procédé devient difficile et donne toujours des erreurs en moins soit parce qu'il n'y a plus un suffisant excès d'hydrogène par rapport au bioxyde d'azote, soit parce que la mousse de platine devient inerte au bout de peu de temps; on ne peut, en effet, la faire servir qu'une ou deux fois. Pour de plus grandes quantités d'acide azotique, il est préférable de recourir au procédé suivant.

Emploi de l'hydrogène sulfuré et de la chaux sodée (*G. Ville*). — L'appareil est semblable au précédent; mais le tube à combustion est rempli de chaux sodée (sans platine), et on dispose en avant, outre le tube amenant le courant d'hydrogène et d'oxyde azotique, un autre tube amenant un courant d'hydrogène sulfuré sec et aboutissant à l'extrémité du tube chauffé.

On commence par le courant d'hydrogène seul pour chasser l'air, puis on chauffe le tube au-dessus du rouge sombre, on place l'appareil à boules, enfin on fait passer l'hydrogène sulfuré et on chauffe à l'ébullition le contenu du ballon A pour dégager le bioxyde d'azote; l'hydrogène ne sert qu'à chasser l'air et régulariser le passage du bioxyde d'azote. La réaction se produit entre le bioxyde d'azote et l'hydrogène sulfuré en présence de chaux sodée. Il se fait des sulfures et des sul-

fates et il se dégage de l'ammoniaque, qu'on recueille et dose comme ci-dessus. Il importe que l'hydrogène sulfuré ne parvienne pas jusqu'au tube à boules, où il décomposerait partiellement l'acide sulfurique. Il n'y a pas de caractères indiquant que tout l'acide azotique est décomposé; on en juge par habitude. On achève en continuant le courant d'hydrogène seul et ôtant le feu. — La méthode est délicate, mais susceptible de fournir de bons résultats entre les mains d'un opérateur habile.

Procédés de voie humide. — La transformation de l'acide azotique en ammoniaque se réalise également par différentes méthodes de voie humide, utilisées surtout pour la détermination de faibles quantités. Pourvu que la transformation soit bien complète, on pourra facilement calculer l'acide en multipliant le poids trouvé pour l'ammoniaque par le rapport

$$\frac{Az^2O^5}{Az^2H^6} = \frac{108}{34} = 3,176;$$

mais il est à remarquer que ce multiplicateur très élevé rend le dosage incertain en exagérant beaucoup l'erreur qui peut-être commise dans la détermination de l'ammoniaque.

Les réducteurs proposés sont : pour les solutions acides, le courant électrique, le zinc, le zinc platiné, le couple zinc-cuivre, la tôle galvanisée, le fer; pour les solutions alcalines, le couple zinc-fer, l'aluminium, l'amalgame de sodium.

Emploi du courant électrique. — Lorsqu'on soumet à l'électrolyse la solution sulfurique d'un azotate additionnée d'un sel pouvant fournir dans ces conditions un dépôt métallique (Cu, Hg, Pt,) la totalité de l'acide azotique se transforme en ammoniaque.

$$KAzO^3 + H^2SO^4 + 8H = KAzH^4SO^4 + 3H^2O.$$

Voici d'après *Vortman*, les précautions à observer :

La solution d'azotate est introduite dans une capsule de platine avec une quantité de sulfate de cuivre un peu plus grande que la proportion d'acide azotique supposée. On acidifie par de l'acide sulfurique et on électrolyse à l'aide d'un faible courant (de 0,1 à 0,2 ampère).

Lorsque tout le cuivre est séparé, on concentre à un petit volume, on additionne d'une solution alcaline et on déplace l'ammoniaque par distillation.

On termine par un dosage volumétrique à l'aide d'une solution sulfurique décinormale.

Emploi du zinc. — Méthode Boyd Kinnear (1882). — La dissolution très étendue d'azotate (environ 5.000 parties d'eau pour 1 partie d'azote, est légèrement acidifiée par l'acide sulfurique, employé en quantité telle qu'il y en ait à peu près le double de la proportion indiquée par la formule :

$$2KAzO^3 + 8Zn + 11H^2SO^4 = 8ZnSO^4 + 2KHSO^4 + (AzH^4)^2 SO^4 + 6H^2O$$

c'est-à-dire qu'il y ait environ 20 parties d'acide sulfurique pour 1 partie d'acide azotique. Le zinc ajouté offrira la plus grande surface possible ; dans ces conditions, la réduction se termine souvent en dix minutes. On décante, avant que l'acide soit entièrement saturé, et on fait le dosage de l'ammoniaque par le réactif de Nessler (p. 65) ou par distillation (p. 67). Kinnear recommande l'emploi du réactif de Nessler en veillant à la pureté absolue du zinc et de l'acide sulfurique, qui ne devront contenir aucune substance capable de fournir des iodures colorés. Le fer et la chaux auront été tout d'abord éliminés par la potasse et l'acide oxalique, et, si la quantité de zinc entré en solution est importante, il sera nécessaire de le précipiter, puis de le redissoudre par une addition de potasse.

Méthode Williams (1881). — Cette méthode s'applique à des liquides renfermant des quantités extrêmement faibles d'acide azotique, 1/20.000 par exemple. On recouvre une lame de zinc d'une solution de sulfate de cuivre à 3 0/0, puis on ajoute 200 centimètres cubes du liquide à analyser et on maintient le tout à la température de 25°, jusqu'à réduction complète. L'ammoniaque se dose par le réactif de Nessler.

Emploi de l'amalgame de sodium avec potasse (*Cramps*, 1875). — D'après l'auteur, on transforme complètement, en l'espace d'une heure, 100 milligrammes de nitre dissous dans 60 grammes d'eau, par l'emploi de 40 grammes d'amalgame

de sodium et de 5 grammes de potasse. Mais la réduction est souvent incomplète ; une partie de l'azote se dégage à l'état libre et sous forme de protoxyde (P. de Wilde et Ferdinand Jean).

Emploi de l'aluminium avec potasse (*Pittgari*, 1873). — On obtient de bons résultats en se servant de l'aluminium en limaille et, mieux encore, en feuilles très minces suspendues dans le liquide. Il faut prendre 3 parties d'aluminium pour 1 partie de nitrate et une solution de potasse assez étendue pour que le dégagement d'hydrogène soit à peine sensible. L'alcali est ajouté par petites portions, à mesure que le métal se dissout. Après douze heures de contact, on distille et on recueille dans un acide titré l'ammoniaque dégagée.

Schulze, par une mesure gazométrique, détermine le volume d'hydrogène absorbé pour produire la transformation. Dans une solution de potasse, un poids donné d'aluminium en poudre dégage un certain volume d'hydrogène. Avec la même quantité d'aluminium, le volume est plus faible, en présence d'un azotate ; la proportion en moins d'hydrogène dégagé est proportionnelle à la quantité d'acide azotique transformée en ammoniaque :

$$Az^2O^5 + 16H = 2AzH^3 + 5H^2O.$$

Cette proportion est importante, même avec une faible quantité d'azotate, ce qui permettrait une grande approximation, si la réduction était complète. Finkener ne le pense pas ; de plus, la méthode ne convient pas en présence de matières organiques, qu'il est nécessaire de détruire au préalable par une ébullition en liqueur alcaline après addition de permanganate.

Emploi du couple zinc-fer avec potasse. — *Harcourt* emploie, pour $0^{gr},500$ de salpêtre : 20 centimètres cubes d'eau, 20 centimètres cubes d'une solution de potasse ($d = 1,30$), 25 grammes de limaille de fer et 50 grammes de zinc granulé. L'ammoniaque produite est distillée dans une solution acide titrée.

Siewert fait usage d'une solution alcoolique de potasse à

16 0/0 d'hydrate, en présence de 4 grammes de limaille de fer et 8 grammes de limaille de zinc.

En résumé, ces méthodes ne paraissent présenter aucun avantage sur celle de Schlœsing, au point de vue de la facilité de la réaction, et des doutes ont été énoncés par d'excellents analystes sur l'exactitude qu'elles permettent d'obtenir, avec ou sans matières organiques.

Dans quelques cas spéciaux, on peut trouver avantage à recourir à certains modes d'essais particuliers ; c'est ainsi que, dans l'examen des eaux naturelles ou des eaux de lixiviation des terres végétales, on emploie utilement l'indigo, suivant la méthode de Boussingault ; dans l'examen des plantes et des sucs qu'elles renferment, l'emploi du chlorhydrate de cinchonamine, étudié par Arnaud, peut rendre de réels services.

Recherche et dosage de l'acide nitrique par l'indigo. — La réaction a été indiquée par Liebig ; Boussingault l'a perfectionnée et utilisée pour le dosage des nitrates dans les eaux de provenances diverses[1].

Lorsqu'on ajoute 1 ou 2 gouttes d'une solution sulfurique d'indigo dans un petit tube contenant de l'eau acidifiée par l'acide chlorhydrique pur, parfaitement exempt de chlore libre, le liquide est coloré en bleu clair et peut être chauffé à l'ébullition sans se décolorer. Mais, si l'on y verse un peu d'azotate et qu'on fasse bouillir, il y a décoloration du liquide bleu, qui prend une teinte jaune. De très petites quantités de chlore libre produiraient un effet analogue ; mais, en l'absence de chlore, on peut ainsi reconnaître la présence de 1/64.000 d'acide nitrique dans un liquide.

Préparation de l'indigo pur. — On prépare le sulfate d'indigo (ou acide sulfindigotique) en traitant par l'acide sulfurique de Nordhausen de l'indigo préalablement purifié.

L'indigo du commerce en poudre fine est mis en digestion

1. *Annales de Chimie et de Physique*, XLVIII, 3, p. 153-161.

dans l'eau distillée à 40° pendant vingt-quatre heures ; on remplace l'eau, qui s'est fortement colorée en brun, par d'autre eau qu'on laisse encore vingt-quatre heures; puis on décante et on traite le résidu par un mélange à parties égales d'eau et d'acide chlorhydrique pur et concentré. On fait bouillir pendant une heure et on lave le résidu à l'eau chaude et à l'eau froide sur un filtre. On dessèche et on lave finalement avec de l'éther, qui est d'abord coloré en pourpre et qu'on distille aussitôt pour l'employer de nouveau, jusqu'à ce qu'il ne soit plus que légèrement coloré en bleu par l'indigo. L'indigo du commerce est réduit à 50 0/0 environ de son poids par cette purification.

Sur 5 grammes d'indigo purifié, on verse peu à peu, en agitant, 35 grammes d'acide sulfurique de Nordhausen et on laisse digérer dans un flacon fermé à l'émeri, pendant deux ou trois jours, vers 50° ou 60°. Le produit obtenu est visqueux, d'un bleu intense, entièrement soluble dans l'eau avec dégagement de chaleur. On le verse goutte à goutte dans de l'eau distillée.

La dissolution de sulfate d'indigo se prépare à différents degrés de dilution, suivant qu'on doit l'employer au dosage de quantités plus ou moins faibles de nitrate. On prendra, par exemple, 200, 20 ou 2 gouttes de la liqueur acide pour 100 centimètres cubes d'eau distillée, si l'on veut que 1/10 de centimètre cube de la teinture corresponde environ à 1 milligramme, à 1/10 ou à 1/100 de milligramme d'acide nitrique.

Titrage. — On détermine exactement le titre de la teinture d'indigo en se servant d'une dissolution titrée de nitrate de potassium renfermant, par litre, $1^{gr},872$ de ce sel pur, correspondant à 1 gramme d'anhydride Az^2O^5.

Cette dissolution est conservée dans un flacon à l'émeri très bien bouché ; à l'aide d'une pipette étroite, divisée en dixièmes de centimètre cube, on en prend 2 centimètres cubes et, comme on peut bien apprécier les demi-divisions de la burette, on a ainsi une approximation de 1/40. On verse dans

un tube à essai en verre mince de 14 centimètres de longueur et $1^{cm},5$ de diamètre. On chauffe à l'ébullition dans le tube, qu'on tient avec une pince en bois, puis on ajoute 1 centimètre cube d'acide chlorhydrique un peu fumant et pur ou, du moins, parfaitement exempt de produits nitreux (que l'on a reconnu être sans aucune action sur la teinture d'indigo)[1]. Aussitôt après, on verse quelques gouttes de la teinture et on chauffe; si la liqueur, d'abord assez colorée, pâlit et se décolore, on verse encore quelques gouttes, et on recommence ainsi jusqu'à ce que la décoloration ne soit plus immédiate. Lorsqu'on a mis une certaine quantité de teinture, la liqueur devient non plus incolore, mais jaune, et, par addition de la teinture bleue, elle prend une coloration d'un vert bleuâtre. On fait bouillir de nouveau, et on ajoute, au besoin, un demi-centimètre cube d'acide chlorhydrique, qui ordinairement fait disparaître la prédominance du bleu et ramène soit à une teinte d'un vert de chrome, soit à une teinte jaune. Dans ce dernier cas, il faudrait encore une fois ajouter une ou deux gouttes d'indigo et 1/2 centimètre cube d'acide chlorhydrique, de manière à arriver, par ébullition, à la nuance vert de chrome persistante; l'ébullition, la concentration, le concours de l'acide chlorhydrique ne la modifient pas. On lit alors sur la burette le volume exact de la teinture, qui a été détruit par le nitrate de potassium employé.

Dosage. — Pour le dosage d'une petite quantité de nitrate dans l'eau, on procède de la même façon, en se servant de la teinture d'indigo titrée, comme il vient d'être dit, et conservée dans un flacon bien bouché à l'émeri.

Le procédé permet d'apprécier avec exactitude des centièmes de milligramme d'acide nitrique ou de nitrates. Mais à la condition que l'eau ne renferme pas de matières organiques. Or les eaux de pluie, les eaux de rivière, les eaux de drainage, etc., en contiennent une plus ou moins grande quantité.

Boussingault remarqua que ces matières, ainsi que le sucre,

1. Pour obtenir ce résultat, il suffit de faire bouillir l'acide dans un matras jusqu'à ce qu'il ait perdu à peu près le cinquième de son volume.

la gomme, la dextrine, la gélatine, affectent le dosage, tandis qu'il n'est pas altéré par la présence des acides acétique, oxalique, tartrique. Pour les éliminer, il fut conduit à employer la méthode d'évaporation avec de la potasse pure, afin de décomposer les sels ammoniacaux, suivie d'une oxydation par l'acide sulfurique en excès avec du peroxyde de manganèse ou du permanganate de potassium.

Recherche et dosage de l'acide nitrique par les sels de cinchonamine. — La recherche qualitative de l'acide nitrique peut être facilitée dans diverses circonstances par l'emploi des sels de *cinchonamine*. Cet alcaloïde s'extrait de l'écorce du *Remijia purdicana*, arbre assez commun dans la province de Santander (États-Unis de Colombie) et appartenant à la famille des quinquinas. Arnaud a montré que la cinchonamine forme, en général, des sels assez solubles dans l'eau pure, moins solubles en présence d'un excès d'acide ; le nitrate seul est presque insoluble dans l'eau, surtout en liqueur faiblement acide.

La formation de petits cristaux prismatiques allongés de nitrate de cinchonamine peut servir à reconnaître la présence de petites quantités de nitrates, soit dans une dissolution, soit même dans un tissu végétal. En effectuant dans des tiges de plantes des coupes en différents sens et plongeant ces tiges dans une dissolution de chlorhydrate de cinchonamine, étendue à 1/250 et additionnée d'une petite quantité (10 à 15 0/0) d'acide chlorhydrique, on remarque, après quelques heures d'immersion, une accumulation de petits cristaux aciculaires dans les cellules végétales (Arnaud et Padé [1]).

On peut appliquer ainsi le sel de cinchonamine à des recherches microchimiques très sensibles (t. I, p. 159).

On peut aussi l'employer au dosage de l'acide nitrique. à cet effet, Arnaud [2] a recommandé la méthode suivante : on neutralise très exactement la dissolution, soit par la soude, soit par l'acide sulfurique, suivant qu'elle était acide ou

1. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 16 juin 1884, t. XCVIII, p. 1488
2. *Comptes Rendus*, t. XCIX, p. 190.

alcaline ; on élimine le chlore par l'acétate d'argent et le petit excès ajouté de celui-ci par quelques gouttes de phosphate sodique. On filtre, on évapore presqu'à sec, on filtre, au besoin, une seconde fois, si le liquide n'est pas clair. On ajoute une goutte d'acide acétique étendu, et ensuite une dissolution chaude de sulfate de cinchonamine. On laisse reposer douze heures à froid, on fait passer le liquide sur un filtre taré ; on lave le précipité avec de l'eau saturée de nitrate de cinchonamine à la température ordinaire ; on enlève ainsi tout le sulfate de cinchonamine sans aucune perte de nitrate, tandis que l'eau pure dissoudrait de celui-ci environ 2/1.000 de son poids. On reçoit le précipité cristallin sur le filtre, on lave encore et on termine avec une très petite quantité d'eau pure et froide. On sèche à 100° et on pèse.

Le nitrate de cinchonamine a pour formule : $C^{19}H^{24}Az^{2}O.HAzO^{3}$. Son équivalent élevé est avantageux pour le dosage de l'acide nitrique : 359 de ce nitrate correspondant à 54 d'anhydride azotique, 63 d'acide $HAzO^{3}$, 101 de nitrate de potassium, 85 de nitrate de sodium, 82 de nitrate de calcium.

D'après les différents essais cités par l'auteur sur des quantités de nitre connues et sur des eaux de puits et de rivières, les résultats sont très satisfaisants.

Pour doser les nitrates contenus dans les plantes, on est obligé de modifier la méthode, parce que l'acétate d'argent serait réduit peu à peu par les matières organiques et donnerait un liquide toujours trouble. Arnaud conseille, en conséquence, d'épuiser la plante, après trituration, par l'eau bouillante, d'évaporer à consistance d'extrait, de reprendre par l'alcool à 40° centésimaux, puis de chasser l'alcool par évaporation au bain-marie et d'éliminer ensuite les chlorures par un peu d'acétate de plomb et l'excès de celui-ci par un peu de sulfate de sodium. Après filtration, on continue le dosage, comme il vient d'être dit, au moyen du sulfate de cinchonamine en liqueur très faiblement acétique.

ACIDE AZOTEUX

Anhydride azoteux : $Az^2O^3 = 76$
Acide azoteux : $HAzO^2 = 47$

$Az^2 =$	36,84	$Az =$	29,79
$O^3 =$	67,16	$O^2 =$	68,08
	100,00	$H =$	2,13
			100,00

Acide très peu stable, gazeux à la température ordinaire, rouge brun, décomposé par le contact de l'eau en $HAzO^3$ et AzO ; se trouve en petite quantité dans l'acide sulfurique ordinaire.

On connaît des azotites neutres $MAzO^2$ et des sous-azotites, ou azotites basiques.

Les azotites alcalins se produisent dans la décomposition des azotates par la chaleur ; l'azotite d'ammonium se trouve dans l'eau évaporée rapidement à l'air, dans les eaux de pluie ou de neige fondue (Schönbein).

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES AZOTITES

Les azotites neutres sont tous solubles dans l'eau ; l'azotite d'argent seul est peu soluble. Ils sont décomposés par la chaleur et dégagent AzO + O.

L'acide sulfurique étendu et froid déplace l'acide azoteux, qui se décompose en dégageant de l'oxygène et du bioxyde d'azote, lequel donne des vapeurs rutilantes. Ce dégagement de vapeurs rouges est caractéristique ; car, avec les azotates, il y aurait simple déplacement de l'acide, sans vapeurs rutilantes.

Lorsqu'on chauffe un azotite avec du *chlorure ferreux* et de l'*acide chlorhydrique*, il y a, comme avec les azotates, dégagement de bioxyde d'azote et peroxydation du sel ferreux. La même réaction se produit encore lorsqu'on emploie l'*acide acétique* au lieu de l'acide chlorhydrique. On remarque alors une coloration brune de la liqueur (par combinaison de AzO avec $FeCl^2$), tandis que pareille coloration ne se fait pas avec les azotates.

Comme réaction très sensible, *Griess*[1] a conseillé, après addition d'acide sulfurique, l'addition d'un demi-centimètre cube d'une solution saturée à froid d'*acide diamidobenzoïque*. Le liquide se colore en jaune plus ou moins foncé, au bout de dix à quinze minutes.

Le même auteur a proposé, par la suite, la *métaphénylène-diamine*, qui fournit, en présence de l'acide azoteux, une matière colorante brune : la triamidoazobenzine. La réaction est encore sensible pour 1/10 de milligramme d'acide azoteux dans 1 litre d'eau ; elle n'est pas altérée par de faibles quantités de peroxyde de fer.

Paul Sabatier[2] a signalé une réaction sensible des azotites fondée sur l'emploi de l'*oxydule de cuivre* (Cu^2O). On prend une goutte aussi petite que possible de la solution, on la dépose sur une soucoupe blanche et on place par-dessus une goutte d'acide sulfurique concentré, puis on y fait tomber quelques grains d'oxyde cuivreux. S'il y a un nitrite, il se produit aussitôt une teinte violette. La réaction est encore nette avec une solution contenant par litre 1/30 de molécule d'acide azoteux ; mais bien moins sensible que celle de la métaphénylène-diamine. La coloration est fugace, parce que l'humidité et l'oxygène de l'air contribuent à la détruire. Elle est gênée par la présence d'une proportion notable d'azotate.

Une autre réaction très sensible est fournie par une solution d'*iodure de potassium* ou d'*iodure de zinc* avec empois d'amidon. On y ajoute un peu d'acide sulfurique libre. Avec 1/100.000 d'azotite de potassium, il se produit une coloration bleue visible au bout de quelques secondes ; avec 1/1.000.000, la coloration se manifeste après quelques minutes. Il faut observer que les acides iodique, bromique, chlorique, chromique, le peroxyde de fer, etc., pourraient aussi décomposer l'iodure de potassium, et faire apparaître la coloration. Les matières organiques rendent les résultats incertains. Si l'on soupçonne leur présence, il convient de distiller le liquide additionné de quelques

1. *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLIV, p. 333.
2. *Comptes Rendus*, 25 juin 1886, p. 1417.

centimètres cubes d'acide acétique; l'acide azoteux se trouve seul dans les premières portions condensées et peut alors y être très facilement décelé par l'iodure et l'amidon (Frésénius).

Une solution stable d'iodure de zinc avec empois, connue sous le nom de *réactif de Trommsdorf*, se prépare en faisant bouillir pendant plusieurs heures 5 grammes d'amidon ou de fécule avec 20 grammes de chlorure de zinc et 100 centimètres cubes d'eau distillée. Lorsqu'on est arrivé à la dissolution complète de l'enveloppe des grains d'amidon, on ajoute 2 grammes d'iodure de zinc, on étend à 1 litre et on filtre. La solution doit être conservée à l'abri de la lumière dans un flacon bien bouché.

La dissolution ammoniacale de para-amido-benzine-azodiméthylaniline fournit une coloration bleue sensible avec une dissolution au cent millionième (*Meldola*).

Enfin la réaction la plus sensible est la formation de rouge au moyen de l'*acide sulfanilique* et de la *naphtylamine*. Voici comment Lunge conseille d'opérer : dissoudre $0^{gr},5$ d'acide sulfanilique dans 150 centimètres cubes d'acide acétique étendu; faire bouillir $0^{gr},1$ de naphtylamine solide avec 20 centimètres cubes d'eau, séparer la solution incolore du résidu qui est bleu violet, et y ajouter 150 grammes d'acide acétique étendu; mélanger les deux solutions et conserver dans une fiole bien bouchée. A 20 centimètres cubes environ de la solution que l'on soupçonne contenir de l'acide azoteux on ajoute quelques centimètres cubes du réactif et l'on chauffe vers 70°. Avec un billionième d'acide azoteux, c'est-à-dire 1/1.000 de milligramme d'acide azoteux dans 1 litre d'eau, la coloration rouge apparaît au bout d'une minute. Avec des quantités relativement grandes, 1 millième par exemple, on n'obtiendrait qu'une coloration jaune. Souvent le réactif se teinte en rouge au bout d'un certain temps, par suite de la présence d'acide azoteux dans l'air; il suffit alors de l'agiter avec de la poudre de zinc et de filtrer la liqueur ainsi décolorée, qui réagit avec autant de netteté et d'intensité que la solution primitive[1].

1. *Zeitschrift für angew. Chemie*, 1889, p. 666.

Signalons encore la dissolution aqueuse de *résorcine* au centième, additionnée de 10 gouttes d'acide sulfurique pour 100 centimètres cubes. Il suffit de placer dans un tube à essai 10 gouttes du liquide à essayer, 2 centimètres cubes d'acide sulfurique, 5 gouttes de résorcine et d'agiter; un centième de milligramme d'acide azoteux fournit encore une coloration rouge violet très intense[1].

DOSAGE DE L'ACIDE AZOTEUX

A. — Quand on a affaire à des azotites exempts d'azotates, on peut doser l'acide en transformant son azote, soit en ammoniaque, soit en bioxyde d'azote par l'un des procédés précédemment décrits pour les azotates.

B. — Si l'on a à la fois des azotites et des azotates, on devra faire deux opérations :

1° Évaluation du bioxyde d'azote total dégagé, soit par ébullition avec une dissolution chlorhydrique de sel ferreux, soit à froid en présence de mercure et d'acide sulfurique ;

2° Détermination de la quantité d'oxygène absorbé par l'acide azoteux pour se transformer en acide azotique. Cette seconde opération peut se faire au moyen de différents réactifs; nous citerons les principaux :

Emploi du permanganate de potassium. — On opère dans une liqueur acidifiée par H^2SO^4, mais assez étendue d'eau pour qu'il ne puisse pas y avoir mise en liberté rapide de l'acide azoteux, qui se décomposerait en acide azotique et bioxyde d'azote :

$$3HAzO^2 = 2AzO + HAzO^3 + H^2O.$$

Dans ce but, il convient d'employer au moins 5.000 parties d'eau pour 1 partie d'acide azoteux.

En présence de permanganate dans un liquide acide et très étendu, l'acide azoteux se transforme suivant la formule :

$$5HAzO^2 + Mn^2O^7 = 5HAzO^3 + 2MnO.$$

Le permanganate a été titré avec un sel ferreux et comme

$$10FeO + Mn^2O^7 = 5Fe^2O^3 + 2MnO,$$

1. *Chem. News*, 1893, t. LXXIII, p. 27.

on voit que 5 molécules $HAzO^2$ correspondent à 10 molécules FeO, ou 1 molécule $HAzO^2$ à 2 molécules FeO.

L'opération se fait en dissolvant les azotites dans l'eau très faiblement acidulée, versant du permanganate jusqu'à oxydation presque complète, puis acidifiant fortement la liqueur et versant les dernières gouttes de permanganate jusqu'à coloration rouge persistante.

Cette méthode de détermination a été modifiée de la façon suivante par *Kinnicut et Nef*[1].

L'azotite est dissous dans 300 parties d'eau froide pour le moins ; on y ajoute peu à peu une solution de permanganate au 1/10 jusqu'à ce que le liquide soit coloré en rouge d'une façon sensible et permanente. On laisse tomber deux ou trois gouttes d'acide sulfurique dilué et, aussitôt après, un excès mesuré de permanganate. On acidifie fortement le liquide très coloré, on chauffe jusqu'à ébullition, et on détermine l'excédent de permanganate avec une solution décime d'acide oxalique.

Mais l'obligation de chauffer à ébullition la liqueur très acide avec un excès de permanganate ne permet pas d'appliquer ce procédé en présence de matières organiques dont l'oxydation consommerait une partie du permanganate et ferait estimer trop haut la quantité d'azotite.

Emploi du chlorate de potassium (*Grutzner*). — Le chlorate de potassium oxyde l'acide azoteux suivant la réaction :

$$3HAzO^2 + KClO^3 = 3HAzO^3 + KCl.$$

Il suffit de déterminer pondéralement ou volumétriquement le chlorure formé pour calculer facilement la proportion d'acide azoteux.

Pratiquement, on opère sur une solution contenant de 200 à 400 milligrammes d'azotite par litre. On ajoute à 500 centimètres cubes de cette solution $0^{gr},500$ de chlorate de potassium exempt de chlorure, puis une quantité connue d'une solution normale décime d'azotate d'argent, et on acidifie fortement par l'acide azotique. Le mélange est agité fortement

1. *American chemical Journal*, V, p. 388 ; *Soc. chim.*, 1884, t. XLI, p. 505.

pendant quelque temps, puis titré par une solution normale décime de chlorure de sodium. On a, par différence, le volume de solution d'argent correspondant au nitrite. 1 centimètre cube de solution argentique correspond à 0,0142 de $HAzO^2$ ou 0,0114 de Az^2O^3.

En déterminant pondéralement le chlorure d'argent précipité, 1 de AgCl correspond à 0,9833 de $HAzO^2$.

Emploi de l'eau oxygénée. — *E. Riegler* a proposé l'emploi de l'eau oxygénée pour la détermination de l'acide azoteux[1]. On fixe tout d'abord la quantité d'oxygène actif d'un volume déterminé d'eau oxygénée; par exemple, on prend 5 centimètres cubes d'eau oxygénée et l'on mesure dans le nitromètre de Lunge ou dans tout autre appareil gradué la quantité d'oxygène dégagé au contact de permanganate de potassium (Voir p. 43). On remplace alors l'eau oxygénée par 30 centimètres cubes de la liqueur à analyser (ne devant pas contenir plus de $0^{gr},2$ de $HAzO^2$), auxquels on ajoute 5 centimètres cubes de l'eau oxygénée, dont la teneur en oxygène est maintenant connue. On ajoute, par petites portions, environ 10 centimètres cubes d'acide sulfurique et l'on décompose de nouveau par le permanganate l'eau oxygénée restante. Il est facile de calculer la proportion d'acide azoteux d'après le volume d'oxygène qu'il a emprunté pour s'oxyder suivant la réaction :

$$HAzO^2 + H^2O^2 = HAzO^3 + H^2O$$

1 atome d'oxygène correspond à 1 molécule d'acide azoteux ou, en poids, 16 grammes d'oxygène oxydent 47 grammes d'acide azoteux :

1^{mg} d'oxygène correspond à $2^{mg},9375$ d'acide azoteux ;
1^{cc} d'oxygène correspond à $4^{mgr},2$ d'acide azoteux.

Emploi de l'acide iodhydrique. — En présence d'azotate, *W. Kalmann* recommande l'emploi de la réaction suivante pour déterminer la proportion d'azotite :

$$NaAzO^2 + 2HI = NaI + AzO + I + H^2O.$$

1. *Arch. der Pharm.*, 1897, 235, p. 241.
2. *Zeit. f. anal. Ch.*, t. XXXIV, p. 665.

La réduction de l'azotite donne naissance à du bioxyde d'azote et à de l'iode libre qu'on dose au moyen d'une solution d'hyposulfite de sodium, préalablement bouillie et rendue alcaline.

La dissolution d'acide iodhydrique s'obtient en dissolvant un poids convenable d'iode dans l'iodure de potassium et décolorant exactement par une solution de sulfite de sodium :

$$Na^2SO^3 + 2I + H^2O = Na^2SO^4 + 2HI.$$

On obtient ainsi des résultats très concordants avec les dosages par le permanganate[1].

Emploi du mercure. — Le procédé indiqué plus haut (p. 99) pour le dosage des azotates peut également servir pour celui des azotites. La réaction s'exprime alors ainsi :

$$2HAzO^2 + H^2SO^4 + 2Hg = 2AzO + 2H^2O + Hg^2SO^4$$

En opérant avec le volumètre de Lunge, on mesure le volume de bioxyde d'azote dégagé :

1^{cc} de AzO à 0° et $0^m,760$ correspond à $1^{mg},700$ de Az^2O^3 ou à $2^{mg},103$ de $HAzO^2$.

Emploi de l'urée. — Le dosage des nitrites peut être fait très exactement en mesurant le volume de l'azote mis en liberté par suite de la réaction de l'acide azoteux sur les amides, et, en particulier, sur l'urée $COAz^2H^4$ ou $CO\begin{cases}AzH^2\\AzH^2\end{cases}$

Cette réaction, découverte par Millon, a été utilisée par lui pour le dosage de l'urée, en pesant l'acide carbonique retenu par une solution de potasse :

$$CO\ Az^2H^4 + Az^2O^3 = CO^2 + 4Az + 2H^2O.$$

Elle a été employée par *A. Vivier*[2] pour le dosage de l'acide azoteux, en retenant l'acide carbonique et mesurant l'azote dégagé. En présence d'un excès d'urée, il se fait du carbonate d'ammonium et il se dégage un volume d'azote double de celui qui est contenu dans le nitrite, ce qui est une condition favorable pour la mesure de ce volume :

$$Az^2O^3 + 2CO\ Az^2H^4 = 4Az + CO^2 + (AzH^4)^2\ CO^3.$$

On se sert d'un ballon de 150 centimètres cubes environ, fermé par un bouchon traversé par trois tubes : le premier est muni

1. *Zeitschrift für analytische Chem.*, t. XX, p. 194.
2. *Académie des Sciences. C. R.* (9 janvier 1888), CVI, p. 138.

d'un entonnoir à robinet, pour l'introduction des réactifs ; le second doit servir au dégagement des produits gazeux ; le troisième est destiné à amener dans le ballon un courant de gaz carbonique pur, afin d'entraîner la totalité de l'azote. L'acide carbonique est, d'ailleurs, entièrement absorbé par une lessive de potasse, placée dans un appareil semblable à celui que Dupré a imaginé pour le dosage de l'azote par la méthode de Dumas modifiée (Voir p. 128).

Entre le ballon où se fait la réaction et le flacon à potasse, Vivier a recommandé de placer un réfrigérant de Liebig, fonctionnant *per ascensum*, afin que les vapeurs condensées reviennent au ballon.

On doit d'abord purger l'appareil de tout l'air qu'il contient, en y faisant passer le courant de gaz carbonique et faisant bouillir un peu d'eau dans le ballon ; puis on introduit dans celui-ci, par l'entonnoir à robinet, successivement la solution de nitrite, la proportion convenable d'urée dissoute dans un peu d'eau et enfin de l'acide sulfurique étendu.

En chauffant à l'ébullition, on détermine la réaction et on maintient continuellement le courant de gaz carbonique jusqu'après la cessation du dégagement de l'azote, afin d'entraîner bien complètement ce gaz. L'acide carbonique étant absorbé intégralement dans la potasse, il ne reste qu'à mesurer l'azote pur recueilli dans la cloche, ce qu'on fait avec les précautions habituelles.

Les résultats cités par l'auteur sont des plus satisfaisants au point de vue de l'exactitude ; ils ne sont d'ailleurs influencés, ni par la présence des nitrates, ni par celle des matières organiques, qui se rencontrent dans les eaux ou dans les sols.

ESSAI COLORIMÉTRIQUE POUR L'ÉVALUATION DE L'ACIDE AZOTEUX

A. On se sert de la réaction caractéristique de la *métaphénylène-diamine*, qui donne une coloration rouge ou jaune par l'action de l'acide *azoteux libre* ou d'un nitrite décomposé par l'acide sulfurique. On prend une solution à 1 pour cent de chlorhydrate de *métaphénylènediamine*, décolorée au noir et con-

servée dans l'obscurité. D'autre part, comme terme de comparaison, on se sert d'une liqueur contenant 1/10 de milligramme d'anhydride azoteux (Az^2O^3) par centimètre cube, préparée avec $0^{gr},406$ de nitrite d'argent pur et cristallisé; on dissout ce sel dans l'eau bouillante, on précipite par du chlorure de sodium pur en léger excès, on étend au litre et, après dépôt, on décante la liqueur. On en prend, suivant les cas, depuis 1 jusqu'à 100 centimètres cubes; on complète avec de l'eau pure le volume total de 100 centimètres cubes.

Pour l'essai, on mesure 100 centimètres cubes de l'eau à examiner et on met à côté l'une de l'autre les deux éprouvettes semblables qui contiennent les deux solutions. Dans chacune, on ajoute 1 centimètre cube de métaphénylène-diamine et 1 centimètre cube d'acide sulfurique dilué de 2 centimètres cubes d'eau. La coloration s'étant produite des deux côtés, au bout de vingt minutes, on égalise les teintes, soit par dilution de la plus foncée, soit dans le colorimètre de Dubosq. Si l'eau était très chargée de nitrites, la coloration serait rouge, au lieu d'être jaune ou orange comme d'habitude; il faudrait alors l'étendre d'eau pure pour rentrer dans les conditions ordinaires.

B. On peut également opérer comme suit, d'après les indications de *L. Zambelli*[1]: Dissoudre 2 grammes d'*acide sulfanilique* et 2 grammes de *phénol* dans 50 centimètres cubes d'acide sulfurique étendu de son volume d'eau. Verser 2 ou 3 centimètres cubes de cette solution dans le liquide à examiner, placé dans un flacon bouché à l'émeri. Bien agiter et ajouter, après un quart d'heure, de l'ammoniaque jusqu'à réaction alcaline. En présence d'acide azoteux, il se fait une coloration jaune plus ou moins intense, que l'on apprécie colorimétriquement, en se servant d'une solution type d'azotite d'argent. La coloration produite étant stable, on peut conserver une échelle colorimétrique préparée d'avance.

1. *Monit. Scientif.*, mai 1896, p. 351.

DOSAGE DE L'AZOTE DANS LES MATIÈRES ORGANIQUES

Pour déterminer l'azote dans les matières organiques, dans les combustibles, dans les engrais, etc., on peut employer deux méthodes, qui aboutissent, l'une au dosage en volume de l'azote à l'état gazeux, l'autre au dosage pondéral ou volumétrique à l'état d'ammoniaque.

1° Dosage de l'azote en volume (méthode de J.-B. Dumas).

La matière azotée est brûlée par l'oxyde de cuivre; les composés oxygénés de l'azote qui ont pu se former sont détruits au con-

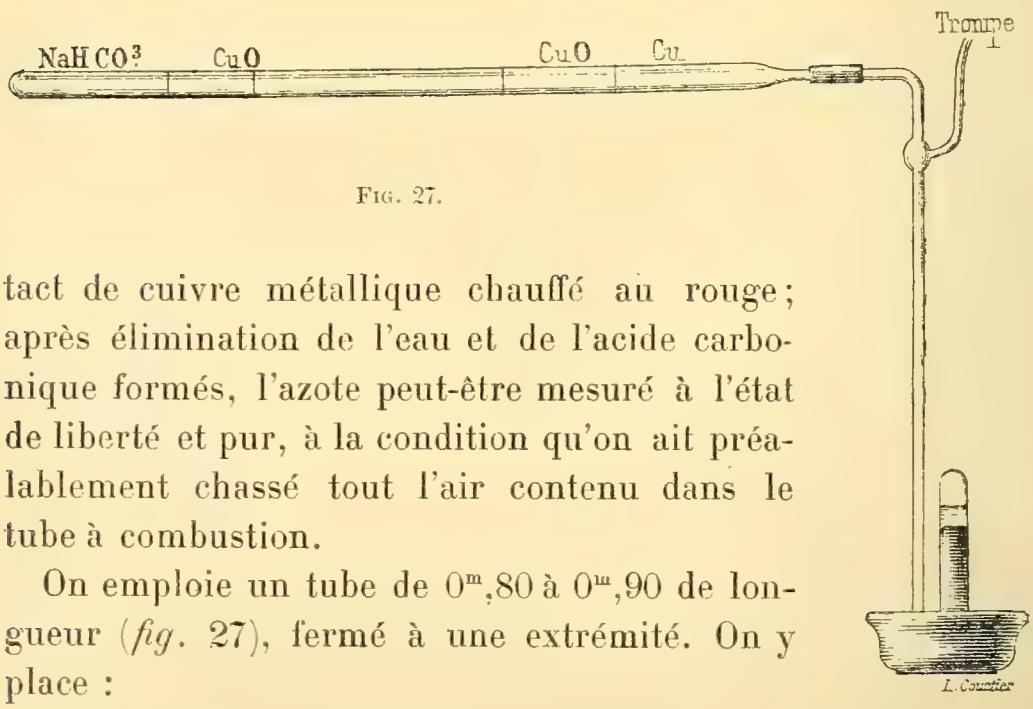

Fig. 27.

tact de cuivre métallique chauffé au rouge; après élimination de l'eau et de l'acide carbonique formés, l'azote peut-être mesuré à l'état de liberté et pur, à la condition qu'on ait préalablement chassé tout l'air contenu dans le tube à combustion.

On emploie un tube de $0^m,80$ à $0^m,90$ de longueur (*fig.* 27), fermé à une extrémité. On y place :

1° Au fond, du bicarbonate de sodium ou du carbonate de magnésium;

2° Puis, à la suite, un peu d'oxyde de cuivre;

3° Le mélange de la matière avec de l'oxyde de cuivre ;

4° De nouveau un peu d'oxyde de cuivre ;

5° Une colonne de tournure de cuivre, oxydée et au rouge par l'air réduite par l'hydrogène.

On enlève la plus grande partie de l'air au moyen d'une petite pompe (ou bien d'une trompe à mercure), dont le tube abducteur plonge dans le mercure ; celui-ci s'élève dans le tube, mais sans atteindre le haut, qui est à plus de $0^m,76$ au-dessus de la cuve.

On chauffe légèrement le bicarbonate de sodium ou le carbonate de magnésium pour dégager l'anhydrique carbonique et balayer l'air, en s'assurant que le gaz est entièrement absorbé par la potasse. On place alors sur l'extrémité du tube une cloche remplie de mercure avec un peu de potasse en dissolution concentrée à la partie supérieure. On chauffe progressivement d'abord le cuivre métallique et l'oxyde de cuivre, puis peu à peu le mélange. La vapeur d'eau dégagée se condense dans la suite de l'appareil, l'anhydride carbonique est absorbé par la potasse, l'*azote* seul se rend au sommet de la cloche ; pour l'y faire passer entièrement, on termine en chauffant de nouveau le bicarbonate de sodium afin de dégager du gaz carbonique. Puis on transporte la cloche sur une cuve à eau ; on fait tomber le mercure et la potasse ; on fait passer le gaz dans une éprouvette graduée ; enfin on mesure le volume de l'azote saturé d'humidité. Le poids est donné par la formule :

$$P = \pi V \times \frac{1}{1 + 0{,}00356t} \times \frac{H - f}{760}.$$

V, volume observé en centimètres cubes ; t, température du gaz ; H, hauteur du baromètre, exprimée en millimètres ; f, force élastique de la vapeur d'eau à la température t ; π, poids du centimètre cube d'azote sec à 0° et 760^{mm} ($= 0^{gr},001256$.) ; P sera exprimé en grammes.

Quelquefois les composés nitreux ne sont pas entièrement détruits par le cuivre métallique ; l'azote peut contenir un peu de protoxyde d'azote Az^2O sans que le volume soit changé ;

mais il importe de vérifier, après avoir mesuré le gaz, s'il ne renferme pas de bioxyde : il suffit d'introduire dans l'eau du tube mesureur, à travers le mercure, un cristal de sulfate ferreux; la solution se colorerait aussitôt en brun, ou en rose s'il n'y avait que des traces de bioxyde. Si l'on observait une légère absorption, on pourrait corriger le résultat en retranchant la moitié du volume disparu (AzO), le bioxyde d'azote ne renfermant que la moitié de son volume d'azote.

Pour éviter que les gaz dégagés aient à passer par la petite pompe, qui sert à faire le vide au début, on a conseillé d'employer un tube de dégagement en forme de T, et de mettre la branche perpendiculaire aux deux autres en communication avec la pompe (voir la figure 27). Lorsqu'on a fait le vide, on scelle cette branche en la fondant à la lampe avant de procéder à la combustion de la matière organique.

On arrive au même résultat, en se servant d'une trompe à mercure pour faire le vide et envoyer les gaz dans la cloche.

On peut même se dispenser de faire le vide et n'avoir plus alors qu'un tube recourbé de $0^m,90$ environ de hauteur entre le tube à combustion à la condition de remplacer cette opération par un dégagement beaucoup plus abondant de gaz carbonique au début; il faut alors donner au tube à combustion au moins $0^m,90$ de longueur (au lieu de $0^m,80$) et placer au fond une plus grande quantité de bicarbonate de sodium.

On peut craindre quelques traces de gaz étrangers, dues soit au gaz carbonique entraînant un peu d'air, soit au cuivre réduit, qui pourrait avoir retenu un peu d'hydrogène et le dégager dans l'opération destinée au dosage de l'azote.

Les expériences de Thudichum[1] ont démontré que le cuivre réduit par l'hydrogène ne retient aucune trace de ce gaz, si l'on a soin, avant de l'employer, de le calciner dans un courant de gaz carbonique, où on le laisse refroidir. La même précaution peut être appliquée à l'oxyde de cuivre qui doit servir à la combustion.

1 *Jahresberichte der Chemie*, 1876, p. 963.

Quant au gaz carbonique, on l'obtient mêlé de vapeur d'eau, lorsqu'on chauffe le bicarbonate de sodium ou de potassium $NaHCO^3$; l'eau dégagée peut avoir des inconvénients et amener parfois la rupture du tube chauffé. Le carbonate de magnésium ne présente pas ce danger; mais, si l'on veut prolonger le courant et éviter ainsi l'emploi du vide, il est préférable de se servir d'un tube étiré en pointe à son extrémité et un peu relevé, auquel on adapte un tube en caoutchouc, et d'y faire arriver un courant d'acide carbonique desséché. En préparant ce gaz par l'action d'acide chlorhydrique étendu et préalablement chauffé (de manière à chasser les gaz dissous) sur des fragments de marbre, on l'obtient très pur; à ce point que 3 litres de gaz ne laissent que $0^{cc},2$ de résidu non absorbé par la potasse[1]. Pour avoir une exactitude complète, on tiendra compte de ce résidu.

L'appareil de Dumas pour la détermination de l'azote en volume ne doit être manié que par des chimistes expérimentés; pour des essais courants, on peut lui substituer d'autres appareils d'un usage plus facile, mais fondés sur le même principe.

Tels sont ceux qui ont été proposés par Dupré et par Pagnoul.

Dans l'appareil de *Dupré* (*fig.* 28), la combustion se fait encore dans un tube en verre vert, auquel on donne une longueur d'environ $0^m,70$ et qui est étiré d'un côté, de façon à se relier par un tube de caoutchouc à un générateur de gaz carbonique sec G (*fig.* 28). On y introduit d'abord de l'oxyde de cuivre (sur 3 à 4 centimètres de longueur), puis, sur 20 centimètres environ, le mélange de la matière ($0^{gr},5$ à 1 gramme suivant la teneur présumée) avec de l'oxyde de cuivre et, encore sur 10 centimètres de longueur, de l'oxyde de cuivre pur. On achève de remplir le tube avec du cuivre réduit, calciné et refroidi dans le gaz carbonique.

On ferme le tube par un bon bouchon à travers lequel passe un petit tube de verre, que l'on réunit à l'aide d'un caoutchouc avec un flacon-éprouvette F, de 300 centimètres cubes de capacité, portant à sa partie inférieure deux tubulures latérales M et N, fermées par des bouchons de caoutchouc. La tubulure N

est reliée par un long caoutchouc à la tubulure inférieure d'un second flacon H placé plus bas. Le goulot de F, usé à l'émeri, porte un tube gradué E, pourvu de deux robinets, R et R'.

Tous les robinets étant ouverts, le flacon H étant complètement rempli d'une solution de potasse et F vide, on fait fonctionner le générateur d'acide carbonique pendant une vingtaine de minutes, puis on ferme le robinet Q. Soulevant le flacon H, on remplit complètement F avec la solution potassique et,

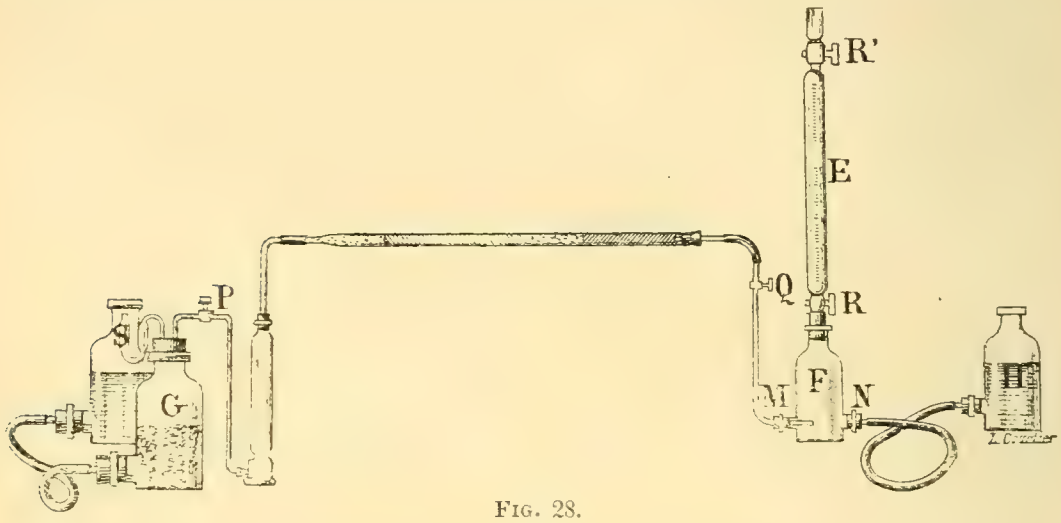

Fig. 28.

lorsque le niveau de celle-ci a dépassé le robinet R, on ferme ce dernier. On vérifie l'absence d'air dans le générateur et le tube à combustion en ouvrant Q pendant trois ou quatre minutes. Le gaz carbonique, qui pénètre dans F, doit s'y dissoudre entièrement après quelques instants d'agitation.

Soulevant alors le flacon H et ouvrant le robinet R, on remplit de potasse jusqu'au-dessus de R' le tube gradué E, on ferme R et R', on abaisse H, on ferme P, on ouvre Q, et l'on procède à la combustion. Le mélange de gaz carbonique et d'azote s'emmagasine en F.

Quand la combustion est terminée, on ouvre P; le gaz carbonique pénètre dans le tube à combustion et entraîne l'azote en F. Après vingt minutes, on ferme Q, on agite plusieurs fois le flacon F pour favoriser l'absorption complète du gaz carbonique.

1. Hosschmidt, *Berichte*, tome 18, p. 1441.

Pour mesurer l'azote, il suffit d'ouvrir le robinet R, le robinet R′ restant fermé, et de faire la lecture en soulevant le flacon H jusqu'à égalité des niveaux en E et en H. Nous préférons séparer l'éprouvette après avoir fermé R′ et R, et faire la mesure sur une cuve d'eau profonde, après avoir laissé R ouvert quelques minutes pour remplacer par de l'eau pure la solution potassique que sa plus grande densité entraîne au fond.

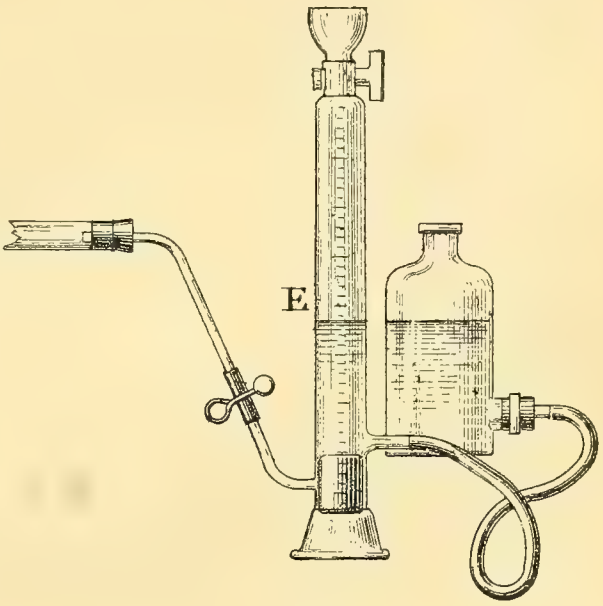

Fig. 29.

Si l'on veut rechercher le bioxyde d'azote, H étant abaissé, on enlève avec une pipette la potasse qui se trouve dans le tube au-dessus de R′, et on verse à sa place une goutte de glycérine et par dessus une solution de sulfate ferreux. En ouvrant R avec précaution, le réactif pénètre dans l'intérieur du tube ; on referme R′ avant que tout le réactif soit écoulé et, après quelques instants, on fait une nouvelle lecture. Le volume disparu correspond au bioxyde d'azote, dont la moitié est à retrancher pour avoir le volume d'azote.

Le dispositif employé par *Pagnoul* est plus simple encore (*fig.* 29); l'éprouvette E sert tout à la fois d'absorbeur et de mesureur. La manœuvre est d'ailleurs semblable à celle de l'appareil Dupré.

Ces appareils sont d'un emploi facile et fournissent de bons résultats, l'absorption de l'azote par la solution potassique étant, en général, négligeable pour les analyses courantes.

2° Dosage de l'azote à l'état d'ammoniaque.

Plusieurs procédés différents ont pour but la transformation totale des composés azotés contenus dans la matière organique

en ammoniaque, qui est dégagée et dosée à part, suivant les méthodes précédemment décrites.

Procédés de voie sèche.

Le procédé, qui a été le plus employé jusqu'ici, est un procédé de voie sèche, fondé sur la calcination de la matière avec un alcali hydraté dans un tube de verre ou de fer; le carbone se combine dans ces conditions à l'oxygène de la matière elle-même et à celui de l'hydrate alcalin, pour former un carbonate alcalin, tandis que l'hydrogène naissant s'empare de la totalité de l'azote pour former de l'ammoniaque.

C'est, en effet, ce qui se passe dans le plus grand nombre des cas, et il est facile de voir que la quantité d'hydrogène produit est toujours plus que suffisante pour la transformation totale de l'azote des matières organiques proprement dites. En effet, la proportion d'azote dans ces matières s'élève rarement jusqu'à 10 ou 12 0/0. Elle va exceptionnellement jusqu'à 46,6 0/0 dans l'urée pure; le plus riche en azote de tous les composés carbonés est le cyanogène CAz, qui renferme près de 54 0/0 d'azote; or il est facile de voir que sa combustion par les éléments de l'eau laisse encore un excès d'hydrogène :

$$CAz + 2H^2O = CO^2 + AzH^3 + H.$$

Il doit donc y avoir dégagement d'hydrogène libre ou de carbures d'hydrogène, en même temps que d'ammoniaque, et formation de carbonate alcalin fixe. Il est, néanmoins, nécessaire ou prudent tout au moins, lorsqu'on veut analyser des substances riches en azote, de les mêler avec une certaine quantité de matière non azotée, telle que du sucre pur.

L'hydrate alcalin destiné à produire la décomposition de la matière organique ne doit pas être employé seul, parce qu'il fondrait aisément et déterminerait l'attaque et la fusion du tube de verre dans lequel se fait la réaction; on se sert de chaux, que l'on a éteinte au moyen d'une dissolution de soude, puis desséchée et calcinée; elle donne lieu aux mêmes réactions que l'hydrate de soude et présente sur ce dernier le grand avantage de rester solide en petits fragments, à la température où l'on doit opérer. La préparation de ce

réactif, habituellement connu sous le nom de *chaux sodée*, a été décrite tome I, page 386. Avant de s'en servir, on en chauffe la quantité nécessaire dans un creuset, qu'on maintient quelque temps au rouge sombre.

Si l'on craint que la soude employée contienne un peu de nitrate et puisse par conséquent, occasionner des erreurs sur le dosage de l'azote, on ajoutera à la solution, pour 100 parties de soude, 20 à 25 parties de sucre pur. Quand on calcinera le m lange, il y aura décomposition complète du nitrate par l'excès de matière organique non azotée, et il ne restera pas trace d'azote dans le mélange prêt à être employé.

L'opération elle-même est conduite de la façon suivante :

On prend un tube en verre vert de $0^m,35$ à $0^m,40$ de longueur,

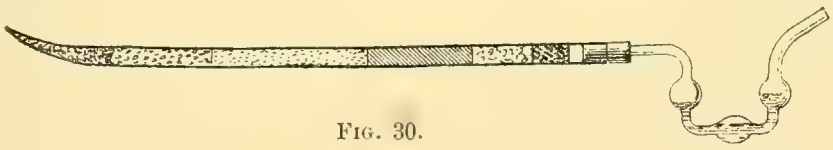

Fig. 30.

qu'on a d'abord bien nettoyé et fermé à l'une de ses extrémités (*fig.* 30); on y met de l'oxalate de calcium desséché à 110° sur $0^m,02$ environ de longueur, puis de la chaux sodée calcinée en petits fragments sur $0^m,05$ et, par dessus, le mélange, qu'on vient de faire dans un mortier, de la matière à analyser (depuis $0^{gr},5$ jusqu'à 2 grammes, suivant sa teneur présumée) avec une quantité de chaux sodée capable d'occuper au plus $0^m,15$ de longueur dans le tube ; la chaux sodée est réduite en poudre grossière. On lave le mortier et la feuille de cuivre, qui a servi à introduire la matière dans le tube, avec de la chaux sodée en sable, que l'on ajoute par dessus le mélange, et on achève de remplir le tube avec de la chaux sodée en petits fragments, en laissant l'extrémité libre sur $0^m,05$ de longueur ; on place un tampon d'amiante, pour maintenir le tout en place, et on entoure le tube d'une bande de clinquant enroulée en spirale et fixée par un fil de cuivre. On place le tube sur une grille à gaz ou à charbon et l'on adapte à son extrémité, au moyen d'un bon bouchon, un tube à boules, dit tube de Will.

Pour retenir et doser l'ammoniaque, on peut employer l'acide

chlorhydrique à l'exemple de Will et Varrentrapp, inventeurs du procédé à la chaux sodée, ou bien l'acide sulfurique suivant le conseil de Péligot.

Procédé de Varrentrapp et Will. — Le tube à boules est rempli en partie d'acide chlorhydrique faible, à 1,07 de densité.

On chauffe peu à peu le tube droit, en commençant par la partie voisine du bouchon, qui sera maintenue pendant tout le temps au rouge très modéré; le tampon d'amiante lui-même doit être assez chaud pour qu'il ne s'y produise pas de condensation de vapeur d'eau. On fait avancer le feu progressivement, de manière à obtenir un dégagement gazeux assez régulier et à éviter que l'acide remonte dans la première boule par suite d'un arrêt du courant. On a soin d'ajouter du sucre pur à la matière, si elle est très azotée, pour régulariser le courant par le dégagement d'un gaz non absorbable par l'acide chlorhydrique; car une matière très riche en azote pourrait donner lieu à une absorption d'acide chlorhydrique due à la combinaison trop rapide du gaz ammoniac dégagé.

Lorsque la décomposition de la matière organique est entièrement terminée, ce que l'on juge à la cessation complète du dégagement gazeux et à la couleur de la matière redevenue blanche, on chauffe doucement l'oxalate de calcium placé au fond du tube, afin de balayer celui-ci par l'hydrogène dégagé (Péligot, Bouis). Quelquefois aussi on a recours à un appareil à production d'hydrogène, qu'on fait communiquer avec l'extrémité effilée du tube, dont on casse la pointe; on peut même profiter du passage lent et continu d'hydrogène pur et sec pendant toute la durée de l'opération, pour éviter d'ajouter du sucre aux matières riches en azote.

On détache l'appareil à boules en cassant, s'il est nécessaire, l'extrémité du tube à combustion par projection de quelques gouttes d'eau, et on le vide dans une petite capsule de porcelaine; on le lave plusieurs fois avec un peu d'eau, on réunit les liquides et on y ajoute un excès de chlorure de platine pur. Puis on évapore doucement au bain-marie; on verse de l'alcool, pour faire déposer le chlorure double de platine et d'ammonium,

et on vérifie que la liqueur reste jaune, c'est-à-dire que le chlorure de platine est en excès. On pousse jusqu'à sec et on reprend par un mélange de 2 parties d'alcool concentré et 1 partie d'éther. On reçoit le précipité sur un petit filtre séché à l'avance et pesé; on lave à l'alcool, on sèche à la même température (120°) et on pèse de nouveau pour avoir le poids du chlorure double. Mais il est toujours nécessaire de contrôler ce poids par celui du platine seul, produit par la calcination du précipité; cela est particulièrement nécessaire, quand il peut s'être formé des bases azotées volatiles autres que l'ammoniaque.

1 de chloroplatinate correspond à	0,063	d'azote.
1 de platine.....	0,142	—

Modification due à Péligot. — On emploie presque toujours de préférence le procédé modifié par Péligot, qui est plus expéditif. Péligot à substitué l'acide sulfurique à l'acide chlorhydrique et l'emploi d'une *liqueur alcaline titrée* à la pesée du chlorure double.

On met dans le tube à boules un volume connu, ordinairement 10 centimètres cubes d'acide sulfurique titré, par exemple d'acide normal renfermant $0^{gr},40$ de SO^3 et, par conséquent, correspondant à $0^{gr},17$ de AzH^3 ou $0^{gr},14$ d'azote.

Si l'on se sert d'un tube à boules ordinaires, se remplissant par aspiration, on verse les 10 centimètres cubes dans un verre qui doit servir pour l'addition de la liqueur titrée de potasse; on en prend la majeure partie en aspirant avec le tube à boules, dont on lave ensuite l'extrémité avec une fiole à jet. On procède à l'opération et, quand on a fait passer les dernières traces d'ammoniaque dans le tube, on verse le liquide dans le même verre, on lave bien le tube et on titre de nouveau l'acide sulfurique au moyen de la solution de potasse. La différence des titres initial et final permet de calculer l'azote.

Avec un récipient tel que celui de Péligot (*fig.* 31), on peut verser directement les 10 centimètres cubes au moyen de la pipette dans le tube, qui a d'ailleurs aussi l'avantage de mettre à l'abri de toute absorption ou projection. On peut même à la

fin, après avoir lavé le tube *a* avec un peu d'eau, ajouter la liqueur titrée de potasse jusqu'à ce que le tournesol soit presque bleui. On achève en versant dans le verre et lavant avec peu d'eau, parce qu'on est très près du point de saturation.

Plusieurs chimistes remplacent le tube à boules par un tube recourbé, étiré en pointe fine à sa partie inférieure (*fig.* 32), et

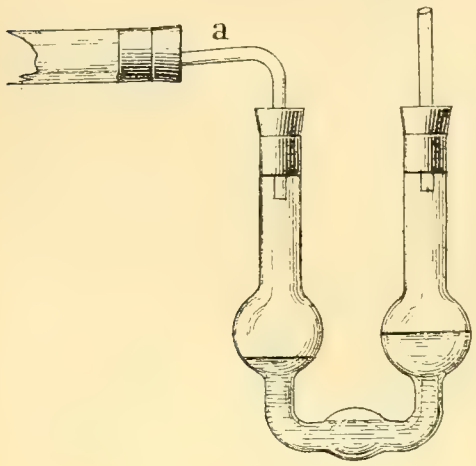

Fig. 31.

Fig. 32.

plongeant presqu'au fond d'un tube d'essai, à moitié rempli par 10 centimètres cubes d'acide sulfurique normal et 10 centimètres cubes d'eau (Müntz). On peut colorer le liquide de quelques gouttes de tournesol, pour être sûr que le liquide reste toujours acide.

On remplace quelquefois le tube de verre à chauffer sur la grille par un tube de fer long de $0^m,60$ environ et ouvert aux deux extrémités, que l'on fait traverser par un courant lent d'hydrogène pur et sec. On place à l'extrémité un tampon d'amiante, puis on verse successivement de la chaux sodée sur $0^m,08$ ou $0^m,10$ de longueur, ensuite le mélange de la matière et de la chaux sodée, et on achève de remplir avec la chaux sodée. On met un second tampon d'amiante et on place l'appareil à absorption de l'ammoniaque. On chauffe de la même façon qu'avec le tube de verre, mais en refroidissant chacune des extrémités du tube par un filet d'eau pour que le bouchon ne soit pas brûlé. — Le même tube peut servir à une série d'essais, presque sans interruption.

Remarques. — La valeur de la méthode de combustion par la

chaux sodée a été très discutée. Elle comporte, en effet, différentes causes d'erreur qui peuvent influer sur les résultats, si l'on n'y apporte pas assez d'attention.

La principale se trouve dans l'impureté fréquente de la chaux sodée, qui renferme souvent des nitrates (Kreusler); il importe de vérifier, par une expérience à blanc avec le même réactif et du sucre pur, s'il n'y a aucun dégagement d'ammoniaque.

Une trop grande longueur de la colonne de chaux sodée à traverser par les gaz peut donner lieu à une perte d'azote, par suite de la combustion d'une partie de l'ammoniaque sur l'oxyde chauffé au rouge (Knop, Kreusler). Les résultats sont d'autant plus élevés que l'opération a été plus rapidement conduite.

Le procédé ne peut plus être employé, lorsque la matière à examiner renferme des nitrates ou des nitrites en proportion notable et que l'addition de sucre ne suffit pas à les décomposer, comme on le reconnaît dans une calcination préalable. A peine peut-on compter sur l'exactitude des dosages, lorsque la proportion d'acide azotique est encore inférieure à 2 ou 3 0/0 [1].

On a pu constater aussi que la calcination avec les hydrates alcalins donne parfois naissance à des bases azotées volatiles, autres que l'ammoniaque, dont la coloration ou l'insolubilité empêche, si l'on emploie la méthode volumétrique, de saisir avec sûreté le point de saturation.

Si l'on utilise la calcination du sel platinique lavé à l'alcool éthéré, il arrive souvent que les eaux de lavage se troublent et déposent incessamment des composés platiniques qui échappent aux pesées (Kessler).

Détermination de l'azote en présence de nitrates.

On a proposé diverses modifications au procédé usuel de détermination de l'azote à l'état d'ammoniaque, pour le rendre applicable en présence des nitrates ou nitrites.

Antony Guyard [2] remarqua que les oxydes nitriques, soit

1. Schultze, *Zeitschrift f. anal. Chem.*, VI, p. 384.
2. *Bull. Soc. Chim.*, 1882, t. XXXII, p. 445.

libres, soit combinés aux alcalis ou aux matières organiques, sont transformés en ammoniaque par calcination en présence de chaux sodée et de formène. Il proposa donc d'employer avec la chaux sodée de l'acétate de sodium pour produire un dégagement de formène. 5 grammes d'acétate sont mêlés à 50 grammes de chaux sodée; 15 grammes du mélange sont introduits au fond du tube à combustion et les 40 grammes restants, mêlés intimement avec $0^{gr},50$ de la matière organique, sont versés par-dessus; on achève de remplir le tube avec de la chaux sodée ordinaire, en grains, et l'on opère comme d'ordinaire en recevant les gaz dégagés dans l'acide sulfurique titré. Mais on a reconnu que, souvent, la transformation de l'azote nitrique en ammoniaque ne se fait que partiellement ainsi et le procédé n'est plus usité.

Méthode de Rufle[1]. — Dans cette méthode, la matière organique est mélangée avec de la chaux sodée, de l'hyposulfite de sodium et un mélange de charbon de bois et de fleur de soufre.

On fait, d'une part, un mélange de 18 grammes de chaux sodée avec 21 grammes d'hyposulfite de sodium réduit en poudre : A.

D'autre part, on prend du charbon de bois pulvérisé, après l'avoir calciné à haute température, et on le mélange avec un poids égal de fleur de soufre : B.

Au fond d'un tube de verre[2], de 45 à 50 centimètres de longueur, à pointe étirée, on met d'abord 5 grammes du premier mélange A, puis 1 gramme exactement pesé de la matière azotée à analyser, que l'on mêle intimement avec 1 gramme du mélange B (charbon et soufre), et 30 grammes environ du mélange A (hyposulfite et chaux sodée). On ajoute par-dessus ce qui reste, c'est-à-dire 5 ou 6 grammes de ce dernier mélange A; on maintient le tout à distance du bouchon par un tampon d'amiante.

On dispose le tube sur la grille à gaz et on adapte le tube

1. *Chemic. Society*, Londres, mars 1881; GRANDEAU, *Congrès des stations agronomiques*, Versailles, 1881.

2. On se sert aussi quelquefois d'un tube en fer de 55 à 60 centimètres de longueur et $1^{cm},6$ de diamètre intérieur.

à acide ; on allume d'abord les becs situés en avant de la matière, puis, successivement, les autres becs, jusqu'à ce que le tube entier soit rouge. On laisse dix minutes, puis on casse la pointe étirée du tube et on aspire l'air à travers les tubes pendant quelques minutes ; on détache le tube à acide titré et on procède à la détermination de l'acide resté libre au moyen de la solution alcaline titrée.

La chaux sodée chauffée d'avance arrête entièrement l'hydrogène sulfuré qui peut se produire plus loin. L'hyposulfite agit comme réducteur puissant, en présence d'un alcali énergique, et détermine la transformation des nitrates ou nitrites en ammoniaque.

Des essais faits sur des matières albuminoïdes, des nitrates, des nitroprussiates, des mélanges de nitrate de sodium et de sulfate d'ammonium, etc., ont donné des résultats très concordants.

Cependant on a constaté que la quantité trouvée pour l'azote est toujours légèrement plus grande que la quantité calculée. Dans des essais à blanc, en remplaçant la matière azotée par 1 gramme de sucre pur, on a constaté qu'il se dégage toujours une petite quantité d'ammoniaque, due probablement à l'impureté des réactifs (cependant on l'a attribuée aussi à l'action de l'azote de l'air sur l'hydrogène naissant). Pour avoir des résultats tout à fait exacts, il convient donc de retrancher de l'ammoniaque trouvée la quantité qu'on produit dans l'essai à blanc avec le même poids des mêmes réactifs.

Dans l'essai des engrais, on a parfois affaire à des matières azotées, mêlées de sulfate de calcium, qui empêche la combustion d'être complète, parce qu'il enveloppe les particules organiques ; il faut alors commencer par mélanger avec l'hyposulfite concentré, triturer, puis dessécher le mélange ; on arrive ainsi à désagréger le sulfate de calcium et à obtenir un mélange suffisamment intime.

Méthode de Houzeau[1]. — Cette méthode, qui a emprunté

1. *Comptes Rendus*, 8 juin 1885.

quelque chose à chacune des deux précédentes, est fondée sur la transformation complète en ammoniaque de l'azote des substances que l'on calcine au rouge, au contact d'un mélange d'acétate, d'hyposulfite de sodium et de chaux sodée.

Pour préparer le mélange salin, l'auteur fond au bain-marie, dans leur eau de cristallisation, 50 grammes d'acétate de sodium et 50 grammes d'hyposulfite avec 1 gramme de soude caustique. Après refroidissement, ce mélange est mis en poudre fine et conservé dans des flacons bouchés. Il ne faut pas préparer le mélange en grande quantité à la fois ; car il s'altère au bout d'une dizaine de jours et devient moins efficace.

Pour opérer un dosage par cette méthode, on introduit d'abord au fond du tube à combustion, qui peut être en verre ou en fer, 2 grammes du mélange salin en poudre, additionné d'une égale quantité de chaux sodée en grains, puis on verse par dessus une colonne de quelques centimètres cubes de chaux sodée. La matière à analyser, réduite en poudre fine, est incorporée très intimement avec 10 grammes du mélange salin, puis avec 10 grammes de chaux sodée en poudre ; le tout, introduit dans le tube à combustion, est recouvert par de la chaux sodée ; on place finalement un tampon d'amiante de 2 à 3 centimètres. Le reste de l'opération est conduit comme d'habitude. Les résultats sont très satisfaisants.

Méthode de E. Boyer[1]. — On se sert d'un mélange, préparé à l'avance et conservé en flacons bien fermés, composé de : 1 partie de soufre, 2 parties d'oxalate de calcium, 6 parties de chaux sodée.

L'auteur emploie un tube de verre de 56 centimètres de long et $1^{cm},7$ de diamètre, fermé à un bout. Il y introduit d'abord 2 grammes d'oxalate de calcium pour la production du gaz inerte, destiné à balayer l'appareil à la fin de l'opération, puis 10 grammes de chaux sodée pulvérisée. Il verse par-dessus 50 grammes du mélange réducteur auquel il a incorporé, d'une manière très intime, 1 gramme de la

1. *Comptes Rendus*, 19 octobre 1891, t. CXIII, p. 50.

matière azotée en général, mais seulement $0^{gr},50$ lorsqu'il a affaire à des nitrates riches, et, si l'azote se trouve sous différentes formes, une proportion telle qu'il n'y ait pas plus d'acide nitrique qu'il en entre dans $0^{gr},50$ de nitrate de sodium. Il recouvre par 10 grammes de chaux sodée en poudre et par un tampon d'amiante.

La marche à suivre est la même qu'avec la chaux sodée seule. La combustion est achevée en quarante minutes. Le gaz ammoniac est recueilli dans un tube de Will et Varrentrapp contenant un excès d'acide sulfurique titré, qu'on neutralise comme à l'ordinaire. Il faut seulement avoir soin de chasser auparavant, par ébullition, les acides sulfhydrique et carbonique dégagés durant la combustion.

Procédés de voie humide.

Méthode de Kjeldahl[1]. — La méthode proposée par Kjeldahl pour le dosage de l'azote est fondée sur la transformation par voie humide des divers composés azotés, qui peuvent se présenter dans une matière organique, en un sel ammoniacal, dont on distille ensuite et dose l'ammoniaque.

Elle a pour principal avantage de permettre d'opérer à la fois sur un assez grand nombre d'échantillons et de conduire de front les dosages, presque aussi vite que si l'on n'avait à s'occuper que d'une seule analyse.

La matière organique est traitée par l'acide sulfurique concentré, auquel on ajoute, dès le début, du sulfate de cuivre anhydre, de l'oxyde rouge de mercure ou un peu de mercure métallique. La réaction, qui se fait d'abord à froid, puis en chauffant doucement et poussant plus tard jusqu'à l'ébullition, détermine la transformation de l'azote organique en azote ammoniacal.

L'azote nitrique était très imparfaitement transformé par l'opération, telle que l'auteur l'avait primitivement décrite, et l'on ne pouvait pas compter sur un dosage exact, dès que la proportion d'azote nitrique dépassait 1 0/0 ; mais des mo-

1. *Zeitschrf. anal. Chem.*, t. XXII, p. 366, 1883.

difications ultérieures, par Joldbauer et par d'autres chi-

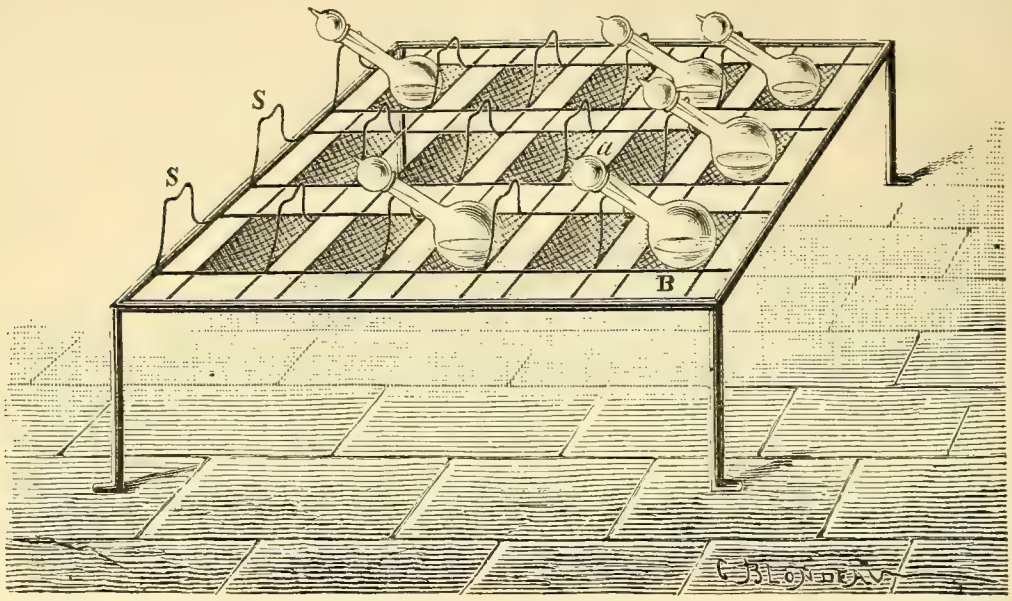

Fig. 33.

mistes, ont permis d'appliquer utilement le procédé, même avec une proportion bien plus élevée de nitrates, en produisant, au début, une action réductive suffisamment énergique pour transformer l'acide nitrique en sel ammoniacal.

L'opération se fait dans des ballons de verre de 200 à 250 centimètres cubes de capacité, que l'on dispose sur une grille présentant une série de compartiments en toile métallique (*fig.* 33) avec autant de supports, chacun étant composé d'un fil métallique, en forme de selle, sur lequel on appuie le col de la fiole (*fig.* 34). On bouche imparfaitement l'ouverture au moyen d'une petite boule de verre portant une pointe très allongée vers l'intérieur, pour la maintenir en équilibre, et une autre pointe au dehors, que l'on peut saisir entre les doigts; on évite ainsi les pertes par projection et une vaporisation trop importante, le liquide distillé étant en grande partie ramené dans la fiole.

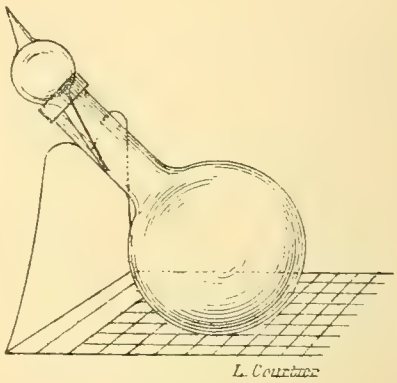

Fig. 34.

Première période. — S'il s'agit de *matières organiques sans nitrates*, comme les guanos, le sang torréfié, la viande, le cuir, etc., on introduit dans le ballon $0^{gr},50$ ou 1 gramme de la matière exactement pesée, avec $0^{gr},70$ à 1 gramme de mercure, quantité que l'on prend aisément d'une manière uniforme, à l'aide d'un petit tube de verre capillaire (On ajoute un peu de paraffine, lorsque l'on traite des fourrages riches en matières grasses, pour empêcher le boursouflement). Puis on verse dans la fiole 15 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré et 5 centimètres cubes d'acide fumant de Nordhausen. (D'autres chimistes emploient 30 centimètres cubes d'un mélange d'acides sulfurique et phosphorique, préparé en traitant 200 grammes d'anhydride phosphorique par l'acide sulfurique concentré de manière à former 1 litre). On laisse digérer à froid quinze minutes, puis on chauffe le ballon peu à peu; arrivé à l'ébullition, on continue jusqu'à ce que tout soit dissous et que le liquide soit devenu d'une entière limpidité; il n'est, d'ailleurs, pas toujours complètement décoloré. S'il arrive que le contenu du matras se prenne en masse, avant qu'on soit arrivé à la décoloration, on met 10 autres centimètres cubes d'acide sulfurique, puis on ajoute avec précaution, après refroidissement, quelques centigrammes de permanganate de potassium pour compléter l'oxydation.

Si la matière contient des *nitrates*, on verse dans le ballon 1 gramme de la matière finement pulvérisée, 2 grammes d'acide salicylique et 30 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré. Joldbauer emploie $0^{gr},5$ de substance en poudre et 30 grammes d'acide sulfurique, où l'on a fait dissoudre $1^{gr},2$ d'acide phénique et $0^{gr},4$ d'anhydride phosphorique; on laisse digérer à froid en remuant fréquemment, et on ajoute peu à peu 3 grammes de poudre de zinc; quelques chimistes versent en outre 2 ou 3 gouttes de chlorure de platine. On laisse à froid pendant 1 heure 1/2 à 2 heures, ou même on place le ballon dans un bain froid, afin d'éviter l'échauffement, surtout s'il y a du chlore. On ajoute enfin $0^{gr},7$ de mercure et on chauffe, doucement d'abord, puis à ébullition, comme dans le

cas où il n'y a pas de nitrate, jusqu'à ce que la liqueur soit bien limpide et claire.

Il paraît se former, au moment de la dissolution du nitrate dans le mélange acide, un composé du groupe AzO^2, tel qu'un mononitrophénol, avec l'acide phénique, composé qui est réduit par le zinc en un dérivé amidé, dont l'azote est fixé à l'état d'ammoniaque (Chenet).

On laisse refroidir et, le liquide étant tout à fait clair à froid, on y ajoute peu à peu de l'eau jusqu'à une centaine de centimètres cubes. On agite de manière à faire dissoudre le sel de mercure, qui a pu rester au fond, et on transvase dans le ballon de 1 litre environ, qui doit servir à la distillation; on lave à plusieurs reprises et on réunit les liquides.

Deuxième période. — On verse alors dans le ballon de la lessive de soude à 20 0/0 en refroidissant au fur et à mesure, jusqu'à ce que l'acide sulfurique soit entièrement saturé, ce qui peut former un volume de 200 ou 250 centimètres cubes de liquide. On y ajoute 3 à 4 centimètres cubes d'une solution saturée de sulfure de sodium, pour précipiter le mercure et le zinc, puis un excès de soude à 20 0/0 et un peu de zinc en grenailles, pour produire un dégagement régulier d'hydrogène pendant la distillation de l'ammoniaque. On se hâte alors, pour éviter toute perte d'ammoniaque, d'adapter le ballon à serpentin ascendant de Schlœsing-Aubin (*fig.* 15 ou 16, p. 67-69).

Les observations de Chenet ont montré qu'il n'y avait pas apparition d'ammoniaque dans le col du ballon (muni d'un papier de tournesol très sensible et mouillé), avant deux ou quatre minutes, comptées depuis la saturation de l'acide, ce qui permet d'opérer sans aucune perte.

La distillation de l'ammoniaque se fait, en général, tranquillement, grâce à la présence du zinc ; quelques chimistes jugent néanmoins utile de mettre dans le ballon des fragments de pierre ponce.

L'ammoniaque distillée est reçue, comme dans les procédés de dosage de Péligot, de Schlœsing, etc., dans un volume

connu d'acide sulfurique titré ; on dose ensuite, au moyen d'une solution de soude titrée comparativement, l'acide sulfurique resté libre, et on a, par une table, l'ammoniaque correspondante à l'acide saturé.

Lorsque l'on veut doser dans une matière l'azote total et l'*azote nitrique*, on fait une première opération pour l'*azote total*, comme il vient d'être dit, puis une seconde opération semblable, après destruction du nitrate. Dans ce but, on chauffe d'abord la matière avec de l'acide chlorhydrique et du protochlorure de fer, de manière à dégager le bioxyde d'azote provenant de la réduction de l'acide nitrique ; on pousse l'évaporation jusqu'à sec dans le ballon même, où on doit ajouter l'acide sulfurique, et on continue l'opération, comme nous l'avons dit plus haut dans le cas où il n'y a pas de nitrates.

Quelques dispositifs nouveaux ont été proposés récemment pour l'application de la méthode de Kjeldahl.

Dans le but d'éviter le dégagement de vapeurs sulfureuses et sulfuriques pénibles à respirer, si la hotte du laboratoire n'a pas un tirage suffisant, *Vogtherr* ferme le ballon d'attaque par un bouchon de verre rodé creux, se prolongeant en un tube coudé ; la seconde branche, qui est placée verticalement, porte une boule, où se condensent les vapeurs sulfuriques, et descend jusqu'à la surface d'une solution de soude, où s'absorbe presque complètement le gaz sulfureux[1].

Pour faire un grand nombre d'opérations à la fois, *E.-A. Taylor* range une vingtaine de ballons d'attaque sur trois grilles formant trois côtés d'un carré et munies de 20 brûleurs. La distillation de l'ammoniaque se fait dans 8 petits ballons sur des brûleurs disposés en couronne autour d'un manchon réfrigérant vertical ; les tubes de condensation, deux fois coudés vers le haut, se courbent au-dessous du manchon, de manière à s'engager dans les cols inclinés de 8 petits ballons contenant de l'acide sulfurique titré pour le dosage[2].

1. *Chemiker Zeitung*, 1900. — C. Poullenc, *Nouveautés chimiques*, 1901.
2. *Zeitsch. f. angew. Ch.*, 1900. — C. Poullenc, *Nouveautés chimiques*, 1901.

ARGON

Ar = 20

ÉTAT NATUREL

L'argon a été découvert, en 1894, par lord Rayleigh et sir Ramsay, à la suite d'observations très précises sur les densités de l'azote atmosphérique d'une part, et, de l'autre, de l'azote chimique dégagé de sa combinaison avec le magnésium ou provenant de la décomposition de l'azotite d'ammonium, densités qui furent trouvées discordantes, ainsi que l'avait déjà signalé Cavendish.

Il est caractérisé par un spectre de raies dans le rouge.

Il est beaucoup plus inactif que l'azote.

Il est aussi beaucoup plus soluble dans l'eau. On a pu proposer de l'extraire de l'air en profitant de sa solubilité.

Il entre dans la composition de l'azote atmosphérique dans la proportion de 1,19 pour cent (Schlœsing fils). Sa densité est voisine de 1,376 par rapport à celle de l'air (ou 19,80 par rapport à celle de l'hydrogène) ; 1 litre d'argon pèserait donc $1^{gr},80$ [1]. L'air atmosphérique desséché et dépouillé d'acide carbonique est, en conséquence, composé de :

	Azote	Oxygène	Argon	
En poids.....	75,5	23,2	1,3	
En volume.....	78,06	21,0	0,94	
Densité de l'azote chimique.....			0,9672	
Densité de l'oxygène chimique.....			1,1052	(Leduc.)

Les expériences de lord Rayleigh assignent à l'argon la densité 1,3775 par rapport à l'air sec.

Quelques chimistes ont émis l'idée qu'il serait peut-être un azote allotropique, condensé et inactif, une sorte d'azote ozoné, qui devrait être représenté par Az^3 occupant 2 volumes [1]. La densité par rapport à l'hydrogène devrait être alors $3/2 \times 14 = 21$.

1. Leduc, *Société chimique*, 1897, I, p. 156.
2. Dewar, Brauner, *Société chim.*, 1895, II, p. 712 ; *Dorochnecky*, *ibid.*, 1896, II, p. 98.

L'argon a été trouvé dans les bulles gazeuses qui se dégagent de certaines sources minérales, notamment dans les eaux sulfureuses de la Raillère et du Bois à Cauterets (Hautes-Pyrénées)[1]; la source de Maizières, près Arnay-le-Duc (Côte-d'Or)[2] ; les sources thermales d'Abano et les Suffioni de Larderello (Toscane, 2 d'argon pour 100 d'azote)[3]; dans les sources de Dax (Landes), d'Ogeu et d'Eaux-Bonnes (Basses-Pyrénées), de Panticosa (Aragon)[4]. Legaz le plus riche serait actuellement celui de la source de Maizières qui renferme, d'après Moureu, jusqu'à 8 p. 100 d'un mélange d'argon et d'hélium.

DOSAGE

L'argon peut être isolé des autres gaz de l'atmosphère et dosé de la manière suivante : on fait passer l'air dans un tube en verre de Bohême contenant du cuivre et de l'oxyde de cuivre et maintenu au rouge vif ; on lui fait ensuite traverser un tube à potasse concentrée, et on le recueille au moyen de la trompe, dans un volumètre où il est exactement mesuré.

On dirige alors le gaz dans un tube contenant du magnésium et de l'oxyde de cuivre, que l'on chauffe au rouge, pour retenir l'azote. L'argon, balayé par un courant d'acide carbonique, est lavé dans de la potasse.

Il peut contenir de petites quantités de gaz combustibles et des traces d'azote. On l'en débarrasse en l'additionnant d'oxygène pur et le soumettant, en présence d'un peu de potasse, à l'étincelle d'une bobine de Ruhmkorff, jusqu'à ce qu'il ne change plus de volume dans l'espace de plusieurs heures; procédé lent, mais très sûr, parce que le gaz, enfermé dans le même tube de verre, sur le mercure, sans transvasements, est à l'abri de tout mélange avec des quantités même très faibles des gaz de l'atmosphère[5]. Après quoi, on absorbe l'excès d'oxy-

1. Bouchard et Troost, *C. R.*, 1895, I, p. 1013.
2. Moureu, *S. ch.*, 1896, I, p. 626.
3. Masini, *S. ch.*, 1898, II, p. 574.
4. Moureu, *C. R.*, 29 décembre 1902, p. 1336.
5. Troost, *S. ch.*, 1896, I. p. 376.

gène par le phosphore et on mesure l'argon purifié dans un petit volumètre.

Schlœsing fils a trouvé ainsi 1,192 d'argon pour 100 volumes d'azote ou $0^{vol},941$ d'argon dans 100 volumes d'air[1].

Au lieu de magnésium, on peut employer le lithium chauffé au rouge sombre pour absorber l'azote.

Maquenne a employé pour la préparation de l'argon pur, un mélange de chaux vive et de magnésium en poudre, dans un appareil clos, où l'air circule lentement par l'action d'une trompe à mercure. Les gaz finissent par se dépouiller entièrement de l'oxygène et de l'azote. La quantité de magnésium nécessaire est d'environ $3^{gr},5$ par litre d'air sec.

On peut isoler l'argon de l'air directement pour en examiner le spectre, en se servant de tubes de Plücker à fils de magnésium et faisant passer de fortes effluves ; l'azote est absorbé lentement d'abord, puis avec élévation de température et légère volatilisation de magnésium, quand la pression a été assez diminuée. La combinaison de l'azote avec la vapeur de magnésium se fait alors très vite ; le spectre de l'azote disparaît, et on peut constater les raies rouges de l'argon et la raie jaune D_3 de l'hélium avec ses autres raies caractéristiques[2].

NÉON. — KRYPTON. — XÉNON.

Par une distillation fractionnée de l'air liquide, Ramsay et W. Travers ont obtenu, avec l'argon, le *néon* plus léger (Densité par rapport à l'hydrogène = 9,6), ainsi que le *krypton* et le *xénon* plus lourds, présentant des spectres très différents les uns des autres. Le spectre du krypton possède en particulier une raie jaune et une belle raie verte, distinctes de celles de l'hélium[3].

1. *S. ch.*, 1896, I, p. 164.
2. Troost et Ouvrard, *C. R.*, 121, p. 394 ; — *S. ch.*, 1896, p. 1014.
3. *Ann. du Bureau des Longitudes pour* 1898, p. 165.

HÉLIUM

He = 2

L'hélium a été découvert en 1895, par W. Ramsay dans le spectre du gaz raréfié extrait d'un minéral rare, la *clévéite*, et, peu de temps après, dans celui d'une météorite; on l'a trouvé aussi dans la broggérite, l'orangite, la monazite, etc.

W. Ramsay et W. Travers ont observé qu'il est dégagé en assez grande abondance par la calcination de la *fergusonite*, qui est un niobate d'yttrium et de cérium avec plusieurs autres éléments[1], d'aspect semblable à l'obsidienne, mais beaucoup plus dense; chauffée entre 500 et 600°, elle devient subitement incandescente en dégageant de l'hélium, tandis que sa densité diminue; on dégage par gramme environ $0^{cc},25$ d'hélium (sur 1 centimètre cube de gaz total) par calcination, et encore environ 1 centimètre cube d'hélium, en chauffant avec du bisulfate de potassium. G.-P. Tschermak a fait une observation analogue sur un minéral riche en cérium, trouvé dans une houille des environs de Koutaïs (Caucase)[2]. On a observé un petit dégagement d'hélium dans les sources minérales de Cauerets, de Wildbad, d'Abano et dans les suffioni de Toscane; celle de Larderello, qui paraît être la plus riche, contient 1 d'hélium pour 100 d'azote.

L'hélium se reconnaît à une raie jaune ($\lambda = 577,50$), qui coïncide avec la raie chromosphérique brillante D^3, aussi fréquente que celle de l'hydrogène. On a pu dédoubler cette raie, aussi bien que celle de la *clévéite*.

Deslandres a observé dans le gaz hélium une raie violette ($\lambda = 447,18$)[3]. On a signalé une raie D^3 dans le jaune et d'autres dans le jaune et l'orangé.

1. *S. ch.*, 1898, II, p. 428.
2. *S. ch.*, 1897, II, p. 1249.
3. *C. R.*, t. CXXI, p. 798; *S. ch.*, 1896, I, p. 376.

Troost a examiné comparativement les gaz extraits des eaux de surface (eau de Seine, eau de mer) et ceux dégagés par des sources minérales sulfureuses venant de régions profondes (Sources de Cauterets)[1].

Le gaz carbonique est absorbé par la potasse, l'azote par du magnésium chauffé au rouge ou par de l'oxygène, auquel il se combine en présence de potasse sous l'influence des étincelles électriques. Le résidu est séché sur de la potasse fondue et envoyé dans un tube de Plücker à électrodes de magnésium, dans lequel on a fait le vide à l'aide de la pompe à mercure. On effectue quelques balayages avec le gaz à examiner, et on fait le vide chaque fois de nouveau. Après une dernière introduction du gaz, on détermine le passage de l'effluve entre les électrodes de magnésium. Le spectroscope indique toujours, au début, la présence de traces d'azote; mais on les fait disparaître en prolongeant l'expérience.

On arrive alors à reconnaître que les gaz extraits de l'eau de la Seine et de l'eau de l'Océan ne donnent que le spectre de l'argon et des traces douteuses du spectre de l'hélium. Au contraire, les gaz recueillis au griffon de la Raillère (Cauterets) donnent très nettement les raies caractéristiques de l'argon et celles de l'hélium ; les gaz recueillis aux griffons des sources du Bois donnent surtout les raies caractéristiques de l'hélium.

L'hélium contenu dans les gaz dégagés par ces sources ne paraît donc pas pouvoir être attribué à l'atmosphère ; il provient sans doute des roches contenues dans les terrains traversés par les eaux. Cette hypothèse est d'ailleurs rendue probable par l'existence constatée de l'hélium dans un certain nombre de minéraux signalés plus haut (Troost) et celle de l'argon dans les roches plutoniques, telles que les granites (Armand Gautier[3]).

On peut remarquer que, dans ces minéraux, l'hélium paraît être combiné ; car il est dégagé par les acides. Il en est peut-être de même de l'argon, bien que l'on n'ait pas réussi jusqu'à présent à le combiner avec d'autres corps, si ce n'est avec l'eau[2].

1. *Ann. du Bureau des Longitudes* pour 1898, p. 165.
2. Villard, *S. ch.*, 1897, I, p. 91.
3. Bull. soc. chim., 1901, XXV, p. 403.

CARBONE

C = 12

Le carbone se rencontre dans la nature sous les états les plus divers. Pur et cristallisé, il est extrêmement rare sous le nom de *diamant;* il est encore très peu répandu à l'état de *graphite*. Combiné avec l'oxygène seul, il forme l'oxyde de carbone et l'anhydride carbonique, qui entre dans la composition de roches abondantes, dans celle de divers sels minéraux et d'eaux minérales. Avec l'oxygène, l'hydrogène et une petite quantité d'autres éléments (Az, Ph, S, ...), il constitue les matières organiques, les combustibles végétaux et les combustibles minéraux. Avec l'hydrogène seul, il forme les carbures d'hydrogène gazeux, liquides et solides, les résines fossiles, etc.

On le retrouve en proportions plus ou moins notables dans des produits artificiels, comme les fontes, les aciers et différents carbures métalliques.

VARIÉTÉS DE CARBONE

On sait que le carbone existe pur ou presque pur à l'état naturel sous deux formes :

Le *diamant*, cristallisé dans le système cubique, dont la dureté (= 10) est plus grande que celle d'aucun autre minéral et dont la densité est 3,52 à 3,53;

Le *graphite*, cristallisé en paillettes hexagonales et qu'on trouve aussi en masses compactes, dont la dureté (entre 1 et 2 de l'échelle) est très faible, inférieure à celle du gypse. Il tache les doigts et trace sur le papier. Sa densité varie entre 1,2 et 2,3.

On obtient du *charbon amorphe* par la calcination de différentes matières organiques; ce charbon peut être absolument pur, si l'on part d'une substance ne contenant que du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène, comme le sucre pur. La calcination du sucre en vase clos ne laisse avec le carbone qu'un peu de matières hydrocarbonées, qu'on peut éliminer en chauffant successivement dans un courant de chlore et d'anhydride carbonique. Le *charbon de sucre* peut être employé dans les essais chimiques, comme du carbone pur.

La calcination du bois en meules ou en cornues fournit le *charbon de bois*, qui, bien préparé, présente une cassure noire et brillante, rend un son clair et brûle sans fumée. Une calcination incomplète donne le *charbon roux*, moins fragile, moins sonore et brûlant avec flamme et fumée. Le charbon de bois renferme les mêmes substances minérales que le bois et laisse, par la combustion, des cendres silicatées, alcalines et calcaires; il contient d'autant plus de matières volatiles que la calcination a été moins avancée.

Le *coke* est un charbon impur produit par la calcination ou la distillation de la houille à l'abri de l'air; il renferme toutes les substances fixes que contenait la houille (silice, alumine, oxyde de fer et quelquefois des sulfures, des phosphates, de la chaux, etc.). Il retient, en outre, de petites quantités d'hydrogène, d'oxygène et d'azote. Il est plus ou moins consistant, solide, ou, au contraire, poreux, boursouflé, etc., suivant la nature de la houille et le procédé de carbonisation.

Le *noir de fumée* se produit par la combustion incomplète des corps gras, essences, résines et autres substances riches en carbone ou en hydrocarbures, par exemple quand on fait brûler des résines ou des goudrons dans un courant d'air insuffisant, sur le trajet duquel sont disposés, au-delà du foyer, des chambres ou des sacs de toile, où l'on recueille une poudre de plus en plus fine; cette poudre retient près de 20 0/0 de matières huileuses et résineuses, qu'on peut faire disparaître par calcination en vase clos ou, mieux encore, dans un courant de chlore. Le noir de fumée est employé pour préparer l'encre de

Chine, l'encre lithographique, l'encre d'imprimerie, des couleurs pour la peinture en bâtiments, etc.

Le *charbon de cornues* ou *charbon de gaz* résulte de la décomposition partielle des hydrocarbures distillés de la houille au contact de la voûte de la cornue portée au rouge vif. Il retient très peu d'hydrogène et des traces de cendres. Il est extrêmement dur, sonore, bon conducteur de la chaleur et de l'électricité, $d = 2,356$. Il est employé pour les piles Bunsen, les crayons électriques ; on en fait aussi des tubes et des creusets infusibles; on s'en sert rarement comme d'un combustible, dans des fourneaux à tirage énergique.

ANALYSE IMMÉDIATE DES DIVERSES VARIÉTÉS DE CARBONE[1]

On doit à Brodie et à Berthelot[2] des procédés d'essai qui permettent de distinguer par des réactions chimiques et même de séparer au besoin les principales variétés de carbone (amorphe, graphite, diamant).

Lorsqu'on chauffe le graphite naturel à 50 ou 60° au bain-marie, pendant vingt-quatre à quarante-huit heures, avec du chlorate de potassium (5 parties) et de l'acide nitrique fumant en quantité suffisante pour faire une sorte de pâte, cette oxydation énergique le transforme en un composé particulier, reconnu par Brodie et nommé *oxyde graphitique*[3] ; ce composé est en paillettes jaunes, micacées, qui deviennent brunes et amorphes par dessiccation ; elles répondent à la formule $C^{11}H^{4}O^{5}$, sont insolubles dans l'eau et décomposées par la chaleur avec production d'étincelles et boursouflement considérable. Le nouveau produit, qu'on appelle *oxyde pyrographitique* (oxyhydrate de carbone), soumis à la même oxydation énergique à basse température par le chlorate et l'acide azotique fumant, se transforme, en majeure partie, en produits solubles ; il reste

1. Voir les recherches de M. Moissan sur le carbone, (*C. R.*, 1893, I, p. 219, 292.)
2. Berthelot, *Recherches sur les états du carbone* (*Ann. de Ch. et Phys.*, 4e série t. XIX, p. 392) ; *Comptes Rendus*, t. LXVIII ; *Ann. des Mines*, 1872, I, p. 139.
3. Étude de M. Berthelot sur les conditions de formation des oxydes graphitiques (*C. R.*, janvier 1890 ou décembre 1889).

un peu d'oxyde pyrographitique, qui disparaît complètement par trois ou quatre traitements semblables. Moissan s'est servi de l'acide sulfurique pour détruire l'oxyde graphitique par déflagration, sans transformation en oxyde pyrographitique[1].

En soumettant diverses variétés de carbone à ce traitement, on constate qu'elles se comportent différemment :

1° Le diamant cristallisé, incolore ou noir, n'est pas oxydé sensiblement, quelle que soit la durée de l'attaque ;

2° Le graphite naturel ou plombagine est transformé complètement en oxyde graphitique insoluble dans l'eau, sans formation de composés solubles ;

3° Le carbone amorphe est tout entier transformé en produits d'un brun jaunâtre, entièrement solubles dans l'eau (analogues aux acides humiques).

On peut donc facilement distinguer les diverses espèces de carbone, et même analyser un mélange contenant ces différents carbones. En effet, on pourra transformer d'abord le carbone *amorphe* seul en produits solubles qu'on enlèvera ; puis, le *graphite*, ayant passé à l'état d'oxyde graphitique, sera chauffé et soumis ensuite à une nouvelle action oxydante, et cela un certain nombre de fois, de manière à le changer complètement en produits solubles ; le *diamant* restera seul comme résidu.

Berthelot a pu ainsi déterminer à quelles espèces, définies par les réactions précédentes, se rapportaient différentes variétés connues de carbone.

1° Les *diamants* comprennent seulement le diamant blanc et le diamant noir ;

2° Les *graphites* comprennent, avec la plombagine, le graphite des fontes grises, le graphite électrique (transporté d'un pôle à l'autre dans l'appareil à lumière électrique), celui obtenu par la décomposition du cyanogène par la chaleur (P. et L. Schützenberger)[2] le graphite hexagonal (résidu du traitement par le chlore sec du bore adamantin). Deville les a divisés en *graphites* foisonnants et en graphites non foi-

1. *C. R.*, 1893, p. 293.
2. *C. R.*, 1890, p. 774.

sonnants ou *graphitites*; les premiers seuls se gonflent par la calcination, après un traitement à l'acide azotique monohydraté ou à l'acide sulfurique et au chlorate de potassium.

3° Les *carbones amorphes* sont les charbons de bois, houilles, anthracites, cokes, charbons de cornues, charbon métallique des tubes où l'on décompose des hydrocarbures par la chaleur, noir de fumée, noir animal, graphite artificiel, charbon de la météorite d'Orgueil, etc. Dans les expériences Une seule variété de coke d'aspect métallique et fondu et le noir de fumée ont laissé une trace d'oxyde graphitique, tandis que les autres carbones de cette classe se dissolvaient entièrement.

DIAMANTS. PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

La température de combustion des diamants dans l'oxygène varie avec les différents échantillons; elle oscille entre 760 et 865°; en général, plus le diamant est dur, plus la température de combustion est élevée.

Le diamant ne change pas de poids à 1.200° dans l'*hydrogène*, mais il s'éclaircit, perd sa limpidité ou change de teinte ; il reste inaltéré dans le chlore sec et l'acide fluorhydrique, entre 1.100 et 1.200°; la vapeur de *soufre* l'attaque à 1.000° avec formation de sulfure de carbone ; la vapeur de *sodium* est sans action à 600° ; le *fer* et le *platine* fondus s'y combinent énergiquement; le *bisulfate de potassium*, les *sulfates alcalins*, le *sulfate de calcium*, sont sans action; il en est de même pour le mélange d'*acide azotique* et de *chlorate de potassium*; le carbonado est attaqué par l'*azotate* ou le *chlorate de potassium* en fusion; mais le diamant résiste à ce traitement; il résiste également à l'action de l'*anhydride iodique*, qui attaque, à 260°, toutes les variétés de carbone; les *carbonates alcalins* fondus font disparaître le diamant avec formation d'oxyde de carbone (en absorbant, par le chlorure cuivreux en solution acide le gaz ainsi dégagé, Moissan a constaté l'absence complète d'hydrogène ou d'hydrocarbures[1]). Les diamants placés

1. *Comptes Rendus*, 6 mars 1893, p. 460.

dans les tubes de Crookes ne tardent pas à perdre leur éclat et se recouvrent d'une couche noirâtre de graphite.

Moissan a examiné des cendres de diamants brûlés dans un courant d'oxygène après avoir été traités successivement par l'acide fluorhydrique et par l'eau régale, puis lavés à l'eau et séchés à l'étuve.

L'examen microchimique est la méthode qui a donné les résultats les plus nets (t. I, p. 143), l'analyse spectrale étant rendue assez difficile par la présence du fer, qui donne au spectroscope un si grand nombre de raies.

Le *fer* a été caractérisé surtout par le sulfocyanure de potassium. On agissait soit sur la solution chlorhydrique ou sulfurique des cendres, soit avec une solution acide, après fusion avec une trace de Na^2CO^3 absolument pur.

La *silice* était décelée au moyen de la perle de sel de phosphore; on reconnaissait ainsi à la loupe une trace de silice, insoluble au milieu de la perle. C'est la réaction la plus sensible pour ce corps.

Le *titane* était recherché au moyen de la réaction de L. Lévy : action de l'acide titanique sur la morphine en solution dans l'acide sulfurique; on opérait soit directement sur les cendres, soit après attaque au bisulfate.

Le *calcium* était reconnu au microscope, grâce à la transformation en oxalate de calcium cristallisé (tome I, p. 173).

Le *magnésium* se caractérisait de même au microscope par la production de phosphate ammoniaco-magnésien (tome I, p. 173).

GRAPHITE NATUREL

Ce minéral, appelé vulgairement plombagine, est formé de carbone presque pur; il est tendre et d'un gris métallique; il se trouve ordinairement en veines ou veinules, plus ou moins mélangées d'argile et d'oxyde de fer. Gisements : Cumberland, Bohême, Moravie, Bavière, France (quelques gîtes sans importance dans le Centre, la Bretagne et les Pyrénées),

Ceylan, Sibérie orientale vers le lac Baïkal, Canada, États-Unis, (Ticonderoga, etc).

Usages. — Il est employé pour faire les crayons dits de mine de plomb, pour noircir des pièces de machines en fonte ainsi que les poêles ou tuyaux en tôle, pour adoucir le frottement des pièces de machines et des engrenages, à la manière des graisses et huiles. Avec le graphite seul ou mélangé d'argile, on fabrique des creusets réfractaires très utiles dans les laboratoires et ateliers métallurgiques.

ESSAIS

Par *calcination*, puis *incinération* en capsule de platine dans le moufle, on détermine l'eau, le carbone et les gangues.

On recherche si les gangues sont formées d'argile et d'oxyde de fer; une forte proportion d'oxyde de fer pouvant faire perdre la propriété réfractaire. Si, par hasard, il y a du calcaire, il faut, avant la calcination et après fine pulvérisation, traiter par l'acide chlorhydrique très étendu, laver, sécher et peser; la perte de poids donne le calcaire.

ANHYDRIDE CARBONIQUE

$CO^2 = 44$

$C =$	27,27
$O^2 =$	72,73
	100,00

ÉTAT NATUREL

L'anhydride (ou, comme on l'appelle communément, l'acide), carbonique existe dans l'air, et dans les eaux douces ou minérales, soit libre, soit combiné; il se trouve en combinaison dans les roches calcaires, dolomitiques et dans un grand nombre de minéraux et de produits employés au laboratoire ou dans l'industrie.

Rappelons seulement que ce gaz a pour densité par rapport à l'air 1,5241; 1 litre de gaz à 0° et $0^m,760$ pèse $1^{gr},971$. Il se dissout à peu près dans son volume d'eau à 15°.

CARACTÈRES DES CARBONATES

La formule générale des carbonates neutres est M^2CO^3, dans laquelle M représente un métal monovalent quelconque; celle des sesquicarbonates $M^4H^2(CO^3)^3$; celle des bicarbonates $MHCO^3$; on connaît également des carbonates doubles, tels que la dolomie $CaMg(CO^3)^2$; des carbonates basiques ou hydrocarbonates, comme ceux de cuivre $CuCO^3 + Cu(OH)^2$, et enfin des sous-carbonates non définis.

La *chaleur* seule décompose tous les carbonates, à l'exception des carbonates alcalins et du carbonate de baryum. Généralement il y a dégagement d'anhydride carbonique et formation de protoxyde; cependant les carbonates de fer et de manganèse laissent par calcination, même à l'abri de l'air, de l'oxyde magnétique de fer Fe^3O^4 et de l'oxyde salin de manganèse Mn^3O^4; les carbonates de mercure et d'argent donnent le métal libre.

La *vapeur d'eau* facilite la décomposition de tous les carbonates et détermine même la décomposition des carbonates alcalins et du carbonate de baryum.

Solubilité. — L'eau dissout les carbonates alcalins et celui d'ammonium, en prenant une réaction alcaline; tous les autres carbonates sont insolubles dans l'eau pure, mais plus ou moins solubles en présence d'un excès d'acide carbonique, par suite de la formation probable de bicarbonate ou de sesquicarbonate; par évaporation plus ou moins lente, il se dépose un carbonate neutre parfois cristallisé.

Action des acides. — Les carbonates sont décomposés par tous les acides avec mise en liberté de gaz carbonique, qui forme des bulles facilement visibles. Ce phénomène, qu'on appelle *effervescence*, est un caractère distinctif, pourvu que l'on prenne les soins nécessaires pour éviter toute confusion.

Recherche qualitative. — On peut être amené à constater l'effervescence sur un fragment minéral, sur une poudre ou sur une dissolution.

1° *Sur un fragment.* — On dépose avec une baguette de verre une goutte d'acide chlorhydrique ou d'acide azotique étendu sur un fragment du minéral. S'il se produit une effervescence, il n'y a pas, en général, de confusion possible, parce que l'examen minéralogique ne laisse pas de doute sur la présence de sulfures, qui pourraient dégager des bulles d'hydrogène sulfuré.

La vivacité de l'effervescence varie avec l'état d'agrégation du carbonate ; ainsi, elle est plus vive sur la craie que sur le calcaire ordinaire, sur celui-ci plus vive que sur le marbre et surtout le spath d'Islande. Elle varie aussi avec la nature du carbonate ; vive avec ceux de calcium, de baryum, de strontium et avec les hydrocarbonates, elle est moins rapide avec ceux de plomb ou de zinc, moins encore avec la dolomie (Ca, Mg) et la sidérose (Fe). Avec une certaine expérience, on arrive à distinguer assez bien entre eux les carbonates naturels communs par la vivacité et la durée de l'effervescence, à condition de tenir compte de leur état d'agrégation, de la proportion des carbonates dans le minerai et de la présence des matières, qui peuvent les préserver contre le contact de l'acide employé.

2° *Sur des matières en poudre.* — Il faut les placer dans un verre avec de l'eau pure et remuer vivement au moyen de la baguette pour chasser l'air adhérent ; alors seulement on verse de l'acide chlorhydrique et on observe s'il y a dégagement de bulles gazeuses. L'air ayant été expulsé, il pourrait encore y avoir production de bulles d'hydrogène sulfuré par des sulfures ou de bulles de chlore par du bioxyde de manganèse, si l'acide chlorhydrique était concentré ; on les reconnaîtrait assez bien à l'odeur. Il pourrait aussi se produire des bulles d'hydrogène par l'action de l'acide sur des métaux en poudre. En cas de doute sur la nature du gaz dégagé, on le fait passer dans de l'eau de chaux, où CO^2 forme seul un précipité blanc ; ou bien on opère dans un petit tube d'essai et on introduit dans le tube, sans le toucher, une baguette de verre trempée dans l'eau de chaux ; la goutte suspendue à l'extrémité blanchit par formation de carbonate.

3° Dans le *cas d'une dissolution*, si l'addition d'acide chlorhydrique produit une effervescence, il est bon de recueillir le gaz dans l'eau de chaux pour s'assurer qu'il renferme de l'anhydride carbonique. Il peut ne pas se produire d'effervescence, si la dissolution est très étendue par suite de la solubilité du gaz carbonique ; il faut alors, pour savoir s'il n'y a pas de carbonate dissous, évaporer presque à sec avant d'essayer l'action de l'acide et ne verser celui-ci que sur le résidu. On peut encore, pour la recherche de l'acide carbonique ou des carbonates en dissolution, se servir d'eau de chaux ou de baryte, ajoutée en excès, de manière à produire un précipité de carbonate, qu'on recueille et sur lequel on constate l'effervescence par un acide. Comme de très petites quantités de carbonate de calcium peuvent rester dissoutes dans l'eau de chaux, il convient, lorsque l'on doit chercher des traces d'acide carbonique dans une solution d'employer de l'eau de chaux, qui a été saturée à l'avance de carbonate de calcium par un séjour prolongé au contact de ce carbonate.

DOSAGE DE L'ACIDE CARBONIQUE

L'acide carbonique contenu dans les minéraux et les produits artificiels peut se doser de différentes manières :

1° **Perte de poids par voie sèche.** — Quand les carbonates perdent facilement et complètement leur acide par *calcination au rouge*, on peut les doser simplement d'après la perte de poids, en chauffant au rouge un poids connu dans un creuset de platine ou de porcelaine.

Si l'on a à craindre une absorption d'oxygène de l'air, on place le carbonate dans un tube à boule où l'on fait passer un courant d'azote ou d'hydrogène, suivant les cas.

Si le carbonate est hydraté ou mêlé d'hydrates, on le chauffe de même dans un tube à boule ou dans un tube large avec nacelle, en y faisant passer de l'air bien desséché par du chlorure de calcium. On retient l'eau dégagée dans un tube taré à chlorure de calcium. En pesant après calcination, on a : d'une part, l'eau par l'accroissement du poids de ce tube et, d'autre

part, l'anhydride carbonique par la perte de poids totale du tube à boule ou de la nacelle (eau + CO^2).

Si les carbonates ne sont pas facilement décomposés par la chaleur, on peut toujours chasser l'anhydride par des réactifs de voie sèche. On chauffe, par exemple, au rouge, la matière avec quatre fois son poids de *borax* fondu d'avance; on pèse en creuset de platine taré le mélange bien sec, puis on chauffe au rouge jusqu'à fusion tranquille, on repèse après refroidissement; la perte de poids s'applique à CO^2, le carbonate étant supposé anhydre. Le borax fondu ne perd pas de son poids au rouge pendant un quart d'heure ou une demi-heure; il y aurait perte sensible au rouge blanc en quelques minutes.

On peut aussi employer du *bichromate de potassium* (5 parties) ou encore de la *silice calcinée* pour décomposer les carbonates alcalins, par exemple, qui sont fusibles par eux-mêmes.

2° **Perte de poids par voie humide.** — Cette méthode est applicable à tout minéral qui, traité par un acide, ne laisse dégager d'autre gaz que l'anhydride carbonique.

Un très grand nombre d'appareils ont été présentés pour la réaliser. Tous reposent sur le même principe. Le carbonate et l'acide sont placés séparément dans une fiole tarée; par une manœuvre appropriée, on fait couler l'acide sur le carbonate. Le gaz produit ne s'échappe de l'appareil qu'après dessiccation sur une substance avide d'eau. Une nouvelle pesée sert à établir par différence la quantité d'anhydride carbonique dégagé.

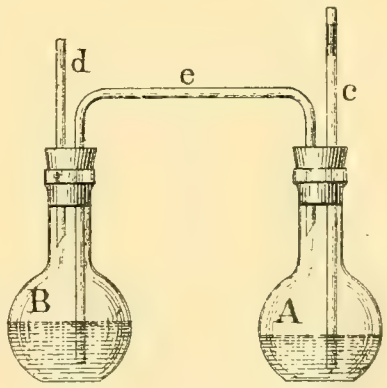

Fig 35.

Nous donnons (*fig.* 35) l'appareil primitif de Will et Frésénius. Le ballon A reçoit un poids déterminé du carbonate à essayer, puis de l'eau jusqu'au tiers environ. Le ballon B est presque à moitié rempli d'acide sulfurique concentré, ne contenant ni acide sulfureux, ni produits nitrés. Un tube deux fois coudé *e* relie le haut de A avec le fond du ballon B. L'ap-

pareil, soigneusement monté, est équilibré sur une bonne balance. Après avoir fermé l'extrémité du tube *c* avec un petit caoutchouc muni d'un fragment d'agitateur, on aspire en *d*, pour produire en A une dépression, à la faveur de laquelle une certaine quantité d'acide passe de B en A, dès que cesse l'aspiration. L'anhydride carbonique se dégage par *d* après s'être desséché au contact de l'acide placé en B.

Quand le dégagement cesse, on fait passer une nouvelle

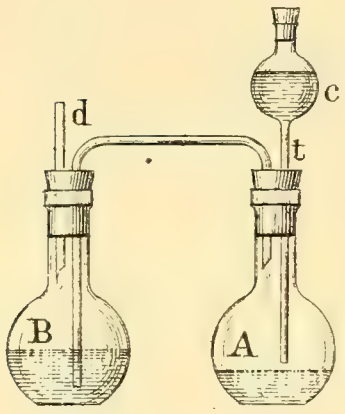

Fig. 36.

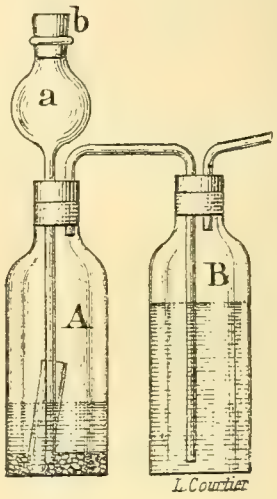

Fig. 37.

quantité d'acide dans le ballon A en aspirant de nouveau par *d*. La manœuvre est répétée jusqu'à complète décomposition du carbonate. On termine par une aspiration plus énergique permettant d'introduire en A une proportion d'acide sulfurique assez importante pour que le mélange s'échauffe fortement. On débouche le tube *c*, puis on balaye l'appareil par un courant d'air préalablement séché. Après complet refroidissement, on place l'appareil sur le plateau de la balance et l'on rétablit l'équilibre avec des poids que l'on place à côté. Ces poids indiquent la quantité d'acide carbonique dégagé.

Dans le cas où l'on saurait que le carbonate essayé contient des sulfites ou des sulfures, on mettrait dans le ballon A une solution de chromate de potassium ; s'il contient des chlorures, on introduit un peu de sulfate d'argent, ou l'on place, en *d*, un petit tube en U, taré avec l'appareil, contenant de la ponce à sulfate de cuivre déshydraté ou du borax desséché.

Lorsque les bases forment, avec l'acide sulfurique, des sels insolubles, on attaque, par l'acide azotique, étendu de son volume d'eau et placé dans une boule *c* (*fig.* 36) fermée, par un petit bouchon. Lorsque l'on établit la tare, la pointe du tube *t* ne doit pas plonger dans le liquide de A. L'appareil une fois pesé, on enfonce avec précaution le tube *t* en le tournant sur lui-même, et on laisse couler l'acide azotique par petites portions, en ouvrant, puis fermant très rapidement le ballon *c*.

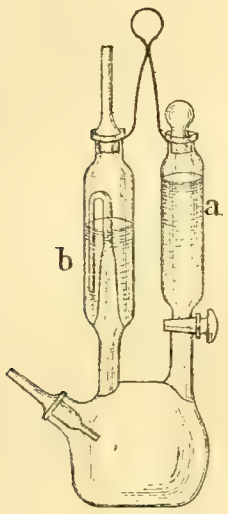

Fig. 38.

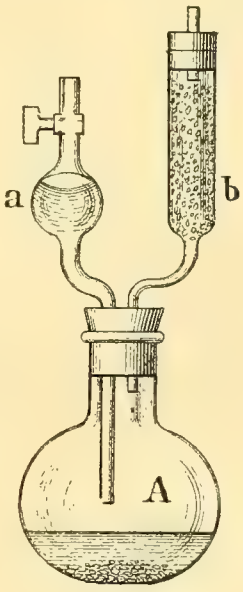

Fig. 39.

Lorsque le carbonate est entièrement décomposé, il est nécessaire de chauffer le contenu de A jusqu'à commencement d'ébullition. On balaye ensuite l'appareil par un courant d'air sec et l'on pèse après refroidissement.

On prend quelquefois la disposition représentée par la figure 37 : la boule *a*, contenant l'acide qui doit réagir sur le carbonate, ne s'ouvre pas directement dans le flacon A ; mais l'extrémité inférieure du tube aboutit à un godet en verre faisant obstacle au mélange des liquides, jusqu'au moment où l'on enlève le bouchon *b*.

Le ballon desséchant B peut être remplacé par un tube à ponce sulfurique ou par un tube à clorure de calcium desséché, que l'on peut disposer de différentes façons par rapport

au ballon d'attaque A (*fig.* 38, 39). On se sert fréquemment de ces appareils, dont les formes sont assez variées (Appareil Bobierre, etc.).

3° **Augmentation de poids de tubes tarés.** — Le dosage de l'acide carbonique peut se faire en dégageant le gaz par un acide et le faisant passer dans des tubes tarés à potasse ou à chaux sodée. L'augmentation de poids des tubes fait connaître la quantité d'anhydride carbonique dégagé.

Voici le dispositif que l'on peut employer (*fig.* 40). Un ballon B, de 250 centimètres cubes, est fermé par un bouchon de caoutchouc

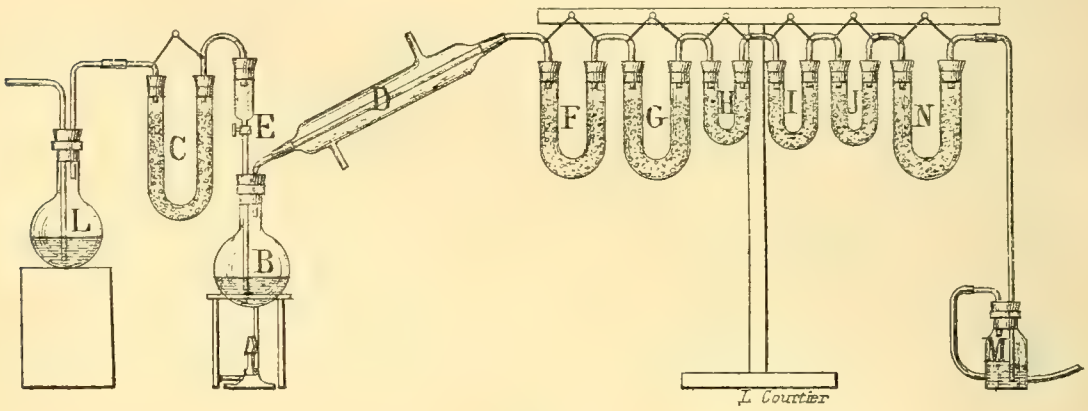

Fig. 40.

à deux trous, dont l'un porte un tube à entonnoir E muni d'une pince ou d'un robinet et l'autre un tube à dégagement D refroidi au moyen d'une circulation d'eau. Le tube à entonnoir peut être mis lui-même en relation avec un tube en U, contenant de la chaux sodée C, et avec un flacon laveur à potasse L afin d'arrêter le gaz carbonique de l'air qui en sera aspiré. En F et G, on place du chlorure de calcium bien neutre (obtenu par l'évaporation d'une solution préalablement additionnée de chlorure d'ammonium), et en H de la ponce imprégnée de sulfate de cuivre déshydraté, recouverte par quelques centimètres de chlorure de calcium. Les tubes I et J sont garnis de chaux sodée ; la branche droite de ce dernier contient du chlorure de calcium. Enfin le tube N est rempli de chlorure et de chaux sodée ; on lui adapte un aspirateur avec intermédiaire d'un flacon laveur à acide sulfurique M.

En fermant le robinet du tube à entonnoir et faisant fonc-

tionner l'aspirateur, on reconnaît que l'appareil ferme bien hermétiquement, à ce que le passage des bulles en M ne tarde pas à cesser. On place en B 50 à 60 centimètres cubes d'eau et, après avoir taré l'ensemble des tubes I et J, on fait passer un courant d'air à travers tout l'appareil pendant une quinzaine de minutes. Une nouvelle pesée des tubes I et J ne doit indiquer aucune modification de poids.

La substance à essayer est pesée, puis introduite dans le ballon B; on fait couler lentement par E l'acide devant servir à la décomposition du carbonate; lorsque l'effervescence ne se produit plus, on réunit à C et l'on fait passer lentement, par aspiration, un courant d'air à travers l'appareil, tout en chauffant le contenu de B jusqu'à commencement d'ébullition.

Après quinze à vingt minutes d'aspiration, on peut admettre que la totalité du gaz dégagé a été absorbée en I et J; on pèse donc de nouveau ces tubes; leur augmentation de poids correspond à l'anhydride carbonique mis en liberté.

Cette méthode fournit d'excellents résultats.

4° **Absorption par le chlorure de baryum ou de calcium ammoniacal.** — Le principe consiste à traiter le minéral par l'acide chlorhydrique et à recevoir le gaz carbonique dégagé dans une solution ammoniacale de chlorure de baryum. Il se fait du carbonate de baryum.

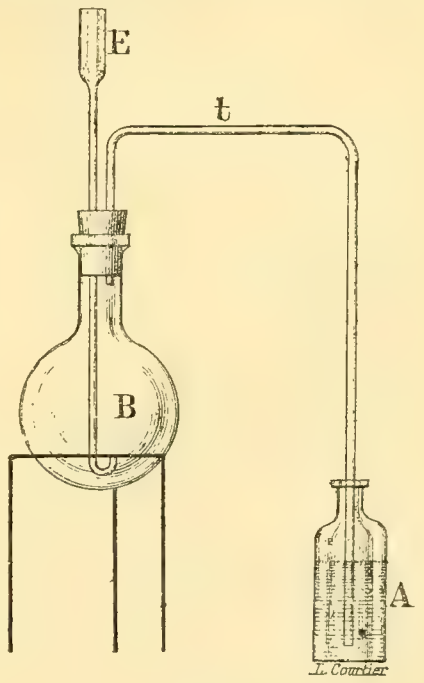

Fig. 41.

On introduit dans un flacon à col étroit, d'environ 150 centimètres cubes de capacité, 100 centimètres cubes d'une solution très ammoniacale de chlorure de baryum, préparée plusieurs jours à l'avance et décantée au moment de l'employer.

Dans un ballon B (*fig.* 41), on met un poids déterminé du

carbonate, depuis 1 gramme pour les carbonates purs jusqu'à 10 grammes pour les minéraux peu carbonatés.

On ajoute de l'eau pour modérer l'action de l'acide et dissoudre les chlorures à former. On monte l'appareil en faisant plonger le tube *t* jusqu'au fond du flacon A, dont on bouche l'orifice presque complètement au moyen d'un peu de papier à filtre froissé. On verse peu à peu l'acide étendu en E, pour que le gaz passe bulle à bulle. Quand l'effervescence est terminée, on porte à l'ébullition quelque temps pour faire passer dans la dissolution ammoniacale tout l'acide carbonique contenu dans le ballon et dans la liqueur. On retire alors le tube du flacon, en le lavant, et on ferme hermétiquement le col de celui-ci. On attend vingt-quatre heures, ou mieux, on chauffe au bain-marie au-dessous de 100° pendant deux heures environ, pour rendre la précipitation complète. Il ne faut pas atteindre l'ébullition, pour éviter toute réaction entre le chlorure d'ammonium et le carbonate alcalino-terreux. Lorsque le dépôt est jugé complet, on décante la liqueur claire, que l'on remplace par de l'eau récemment bouillie, on referme, agite vivement, laisse rassembler et décante comme précédemment. L'opération est répétée jusqu'à disparition complète de toute odeur ammoniacale. On peut alors filtrer et achever le lavage à l'air sur un filtre.

On sèche, sépare et brûle le papier en capsule de platine, puis on ajoute le précipité de carbonate de baryum et on calcine au rouge sombre, en recouvrant la capsule d'une feuille de platine, afin d'éviter le contact de l'air qui pourrait former du bioxyde BaO^2. On pèse ensuite le carbonate $BaCO^3$.

1 de $BaCO^3$ correspond à ..... 0,2233 de CO^2

Souvent le carbonate formé adhère si bien aux parois de la fiole qu'on ne peut le séparer en agitant fortement avec de l'eau alternativement chaude et froide ; on introduit alors du sable quartzeux bien pur et on agite avec peu d'eau. Il faut ensuite déduire du poids trouvé le poids du sable quartzeux pour avoir celui de $BaCO^3$, ou dissoudre après lavage le carbonate de baryum dans de l'acide chlorhydrique et précipiter par de l'acide sulfu-

rique. On pèse $BaSO^4$ et on calcule d'après lui le poids de CO^2.

1 de $BaSO^4$ correspond à ..... 0,1863 de CO^2

Ce procédé est applicable à tous les carbonates, même aux dissolutions, lorsque, sous l'action de HCl, elles ne dégagent pas d'autre gaz que CO^2 ou du moins pas d'autre gaz donnant un précipité dans une solution ammoniacale de chlorure de baryum.

Observations. — On sait que CO^2, se trouvant à froid en présence d'ammoniaque, produit le composé $(AzH^3)^2\ CO^2$ ou $CO\begin{cases} AzH^2 \\ OAzH^4 \end{cases}$ différant du carbonate $(AzH^4)^2\ CO^3$ par les éléments de l'eau H^2O. Ce composé subsiste quelque temps dans l'eau froide, sans précipitation du chlorure de baryum. On serait donc exposé à de graves erreurs, si l'on décantait ou filtrait trop tôt la liqueur claire ; elle doit être abandonnée à elle-même assez longtemps pour que CO^2 soit complètement précipité, ou bien il faut chauffer doucement pour opérer la transformation. Mais il faut, d'autre part, se garder de porter à l'ébullition ; car il y aurait réaction de AzH^4Cl sur le carbonate alcalinoterreux et volatilisation de carbonate d'ammonium.

Une autre cause d'erreur réside dans le fait que les carbonates de calcium ou de baryum ne sont pas entièrement insolubles en présence de chlorhydrate d'ammoniaque.

On peut encore avoir des pertes soit par dégagement trop rapide de CO^2, qui ne serait pas complètement retenu, soit par décomposition partielle de $BaCO^3$ pendant la calcination, si on chauffait trop fort et surtout en présence de sable quartzeux.

En sens contraire, on doit craindre une absorption de CO^2 de l'air par la liqueur ammoniacale. Néanmoins, avec des précautions, on peut obtenir par cette méthode un dosage exact.

5° **Mesure du volume de gaz dégagé.** — La mesure en volume peut se faire très rapidement et très exactement, à la condition de posséder un appareil spécial, tel que celui de *Maumené*, de *Scheibler*, de *Dietrich* ou de *Rumpf*. La méthode est applicable à l'essai de tous les carbonates décomposés à froid par l'acide chlorhydrique.

I. L'appareil de *Scheibler* (*fig.* 42) comprend un flacon d'attaque A bien fermé et mis en relation avec une vessie placée en B, dont l'augmentation de volume se traduit par un abaissement du niveau de l'eau remplissant le tube gradué C. Le

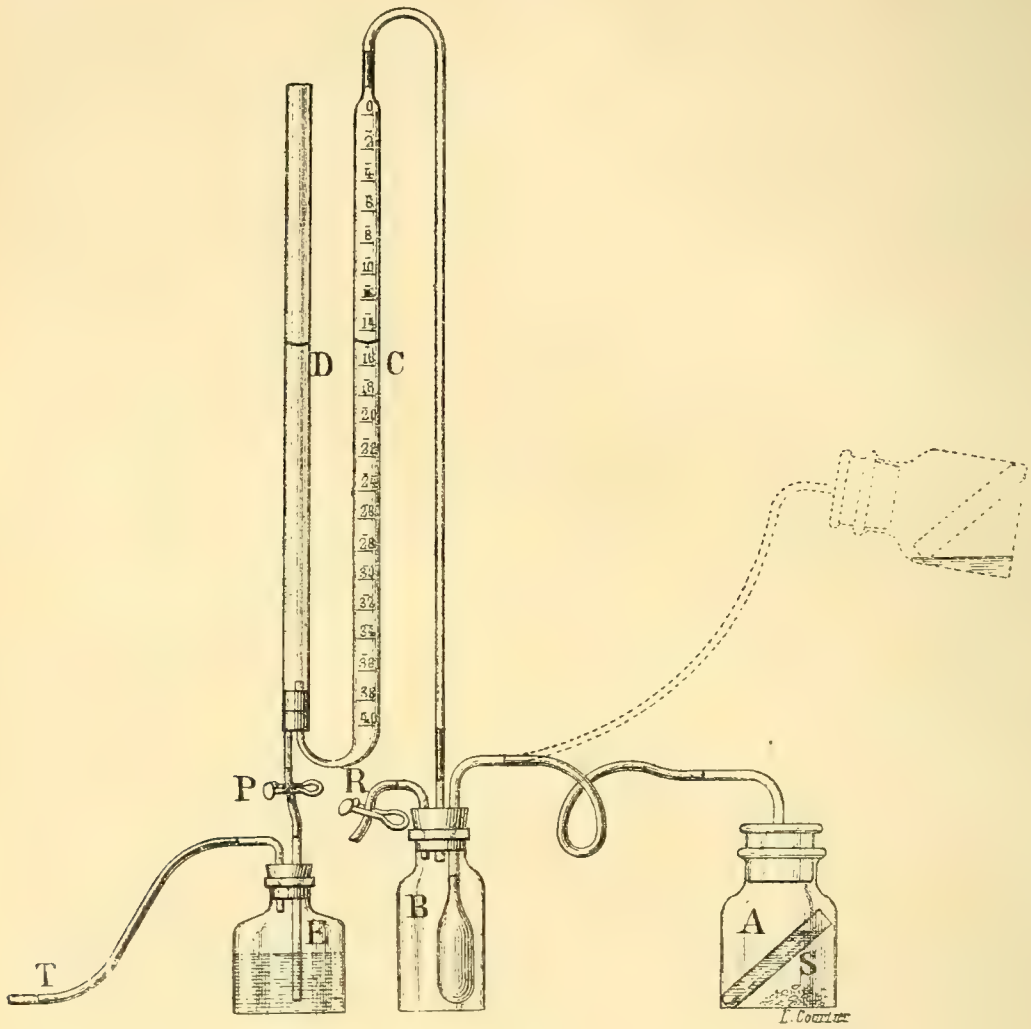

Fig. 42.

flacon E contient une certaine quantité d'eau qu'on fait passer dans les tubes C et D, en soufflant par T et ouvrant la pince P.

La vessie placée en B étant complètement vide, les tubes C et D pleins d'eau, on introduit le minerai réduit en poudre fine dans le flacon A, où l'on dispose le tube en gutta S contenant 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique étendu ($d = 1,12$). On ferme A et on égalise les niveaux C et D, en ouvrant légèrement la pince R. Ayant noté la pression et la température, on incline le flacon A, pour faire couler l'acide

sur le carbonate ; en même temps on entr'ouvre P de facon à maintenir le niveau égal dans les deux tubes; on agite A, tant qu'il se dégage du gaz. Dès que le niveau reste constant en C, on réalise soigneusement l'équilibre de pression dans les deux tubes, et on fait la lecture du volume gazeux. Les centimètres cubes observés donnent le volume de l'acide carbonique dégagé; on y ajoute $0^{cc},6$ pour tenir approximativement compte de la quantité de gaz demeurée en solution dans l'acide chlorhydrique employé pour l'attaque. On sait que 1.000 centimètres cubes de gaz sec à 0° et 760 millimètres pèsent $1^{gr},970$.

Pour éviter toute correction due aux variations de pression et de température, il est très simple de faire successivement deux essais sur des poids égaux, l'un avec du carbonate de calcium pur, l'autre avec l'échantillon à examiner. Le rapport des volumes dégagés pour un même poids des deux produits fait connaître la teneur du carbonate essayé d'après celle du carbonate de calcium pur. Soit V le volume fourni par le carbonate pur, V′ le volume obtenu avec le carbonate inconnu, on aura, si l'on désigne par x la teneur en acide carbonique pour 100 :

$$\frac{x}{44} = \frac{V'}{V} \qquad \text{d'où :} \qquad x = \frac{44V'}{V}$$

II. Le *volumètre de Lunge*, dont nous avons décrit le fonctionnement (t. I, p. 949), peut servir à la détermination de l'acide carbonique dans les substances riches ou pauvres : ciments, calcaires, marnes, bicarbonates, etc.

L'appareil de réaction se compose d'un petit ballon D (*fig.* 43) fermé par un bouchon de caoutchouc traversé par la tige d'un petit entonnoir à robinet E et par un tube coudé capillaire T; ce dernier est relié par un tuyau de caoutchouc au tube mesureur du volumètre, que rappelle la figure 44 à une échelle extrêmement réduite.

On place dans le ballon D une quantité pesée de la substance à examiner et environ 80 milligrammes de fil d'aluminium fin.

En abaissant les tubes H et E du volumètre (*fig.* 44), et

ouvrant le robinet *b*, on fait passer dans le tube mesureur C une certaine quantité de l'air contenu en D; on tourne alors *b* et on chasse l'air du tube mesureur par *d*, en relevant les tubes H et E. Cette manœuvre est reproduite trois fois pour raréfier suffisamment l'air contenu en D. Le tube mesureur est finalement rempli de mercure, puis, après avoir abaissé com-

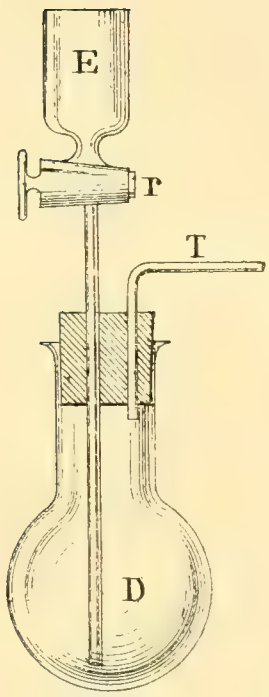

Fig. 43.

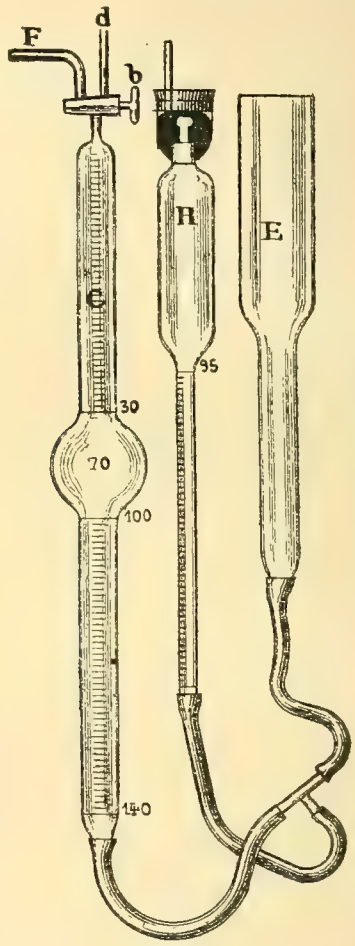

Fig. 44.

plètement les tubes H et E, on rétablit la communication entre C et T. On remplit l'entonnoir E (*fig.* 43) d'acide chlorhydrique étendu de 3 volumes d'eau bouillie et on ouvre le robinet *r* pour faire écouler une partie de l'acide. L'effervescence due au départ de l'acide carbonique se termine rapidement; l'aluminium, en se dissolvant à son tour, produit de l'hydrogène, dont on active le dégagement en chauffant légèrement le ballon d'attaque. L'acide carbonique se trouve ainsi entraîné dans le ube mesu reur ; lorsque le métal est complètement dissous, on

verse par E suffisamment d'acide pour remplir complètement le ballon d'attaque et le tube de dégagement jusqu'au robinet *b* (*fig.* 44) que l'on ferme ensuite.

Lorsque le mélange gazeux réuni en C a pris la température de la pièce, on réduit à 0° et 760 millimètres par l'emploi du tube de correction, comme il est décrit tome I, page 950; puis on fait la lecture.

On réunit alors au volumètre un tube d'Orsat contenant une solution de soude à 25 0/0 et l'on y fait pénétrer le gaz contenu en C. Au bout d'une minute, le gaz est ramené dans le tube mesureur en abaissant H et E, puis chassé de nouveau par une manœuvre inverse, que l'on renouvelle ainsi trois fois successivement, pour avoir la certitude d'une absorption complète. Une dernière fois la lessive alcaline est exactement ramenée au robinet du tube d'Orsat; le résidu gazeux est apprécié, en utilisant le tube de réduction H.

La première fois, on a mesuré l'anhydride carbonique provenant de l'attaque avec l'hydrogène et une faible quantité d'air restée dans l'appareil ; la seconde mesure donne l'hydrogène et l'air seuls; on obtient par différence le volume du gaz carbonique dégagé. On calcule facilement la teneur en centièmes d'anhydride carbonique, au moyen de l'équation :

$$x = \frac{V \times 0{,}197}{P},$$

où V représente le nombre de centimètres cubes dégagés, et P la quantité de substance employée.

On pourrait d'ailleurs s'épargner ces calculs en pesant une quantité déterminée de substance, de telle sorte que le nombre de centimètres cubes indique directement la teneur pour cent. Ainsi, par exemple, si l'on emploie :

0gr,197	pour les substances	riches en CO^2,	1cc représentera	1	0/0
0 394	—	moins riches,	—	0,5	0/0
1 970	—	pauvres,	—	0,1	0/0

DÉTERMINATION DE L'ANHYDRIDE CARBONIQUE DANS L'AIR ET DANS L'EAU

Nous avons exposé, dans le tome I, les méthodes à employer

pour la détermination de l'anhydride carbonique contenu dans les mélanges gazeux (p. 900, 902, 903, etc.). Arm. Gauthier a observé récemment[1] que la baryte est très supérieure à la potasse pour retenir les dernières traces d'acide carbonique diluées dans une très grande masse d'air. Il conseille d'employer, comme absorbant, dans les recherches de grande précision, un premier tube taré avec solution de potasse caustique de densité 1,30 (Liebig ou autre), suivi d'un second tube de 12 à 15 centimètres de long, rempli de petits cristaux d'hydrate de baryte très légèrement humectés d'eau.

Le dosage de l'acide carbonique contenu dans les eaux et dans le sol sera exposé plus loin.

OXYDE DE CARBONE

$CO = 28$,

C =	42,85.
O =	57,15.
	100,00.

ÉTAT NATUREL, CONDITIONS DE FORMATION

L'oxyde de carbone ne se rencontre guère à l'état naturel et n'avait pas été signalé jusqu'ici dans les émanations volcaniques. Sa précence en petite quantité vient d'être reconnue dans les fumerolles du mont Pelé (île de la Martinique) à la suite des grandes éruptions de mai 1902 (Lacroix et Moissan)[2]. Il prend naissance dans un grand nombre de circonstances, notamment dans la réduction du gaz carbonique par le charbon ou par divers métaux, dans l'action de la vapeur d'eau ou des oxydes métalliques sur le carbone au rouge, et, en général, tontes les fois qu'il y a combustion incomplète du charbon. Il se produit aussi dans la décomposition de certaines matières organiques par la chaleur et par l'acide sulfurique.

1. *Comptes rendus*, t. CXXVI, p. 1387.
2. *Comptes rendus*, t. CXXXV, 15 décembre 1902.

On en fait grand usage aujourd'hui dans les fours alimentés par des générateurs à gaz ou dans lesquels on utilise les gaz des hauts-fourneaux. Il entre pour une grande part, avec l'hydrogène, dans la composition de ce qu'on appelle le *gaz de l'eau*, préparé par l'action de la vapeur d'eau sur le charbon incandescent.

Ce gaz n'est pas seulement irrespirable, mais très toxique. On doit éviter avec le plus grand soin sa diffusion dans une atmosphère limitée.

CARACTÈRES

L'oxyde de carbone, incolore, inodore et sans saveur, de densité égale à 0,967 par rapport à l'air, très peu soluble dans l'eau, fait partie du groupe des gaz combustibles non absorbables par la potasse.

Il brûle avec une flamme bleue caractéristique. Le seul produit de sa combustion est l'anhydride carbonique, troublant l'eau de chaux.

On peut réaliser cette combustion :

1° Par l'inflammation du gaz dans l'air ou dans l'oxygène ;

2° Par l'action d'un fil de platine ou de palladium porté au rouge dans un mélange d'oxyde de carbone et d'oxygène (grisoumètres) ;

3° Par l'étincelle électrique dans un semblable mélange (eudiomètres) ;

4° Par l'action prolongée de l'acide chromique en solution concentrée, chauffée vers 40°, que l'on fait traverser par les bulles du composé gazeux ;

5° En dirigeant le courant de gaz sur de l'anhydride iodique chauffé ; la coloration bleue de l'amidon par l'iode libre volatilisé peut alors servir à constater qu'il y a eu réduction de l'acide iodique ;

6° Par l'oxyde de cuivre porté au rouge.

Les produits de la combustion mis en présence d'eau de chaux produisent un trouble blanc de carbonate de calcium. Ces diverses réactions ne peuvent, d'ailleurs, pas être regardées

comme réellement caractéristiques ; car elles sont communes à tous les composés carburés gazeux.

Nous avons déjà vu (t. I, page 875) que la *solution chlorhydrique* ou *ammoniacale de chlorure cuivreux* absorbe l'oxyde de carbone ; avec 2 grammes de chlorure cuivreux et 7 grammes d'acide chlorhydrique par litre, on obtient un réactif capable d'absorber 20 fois son volume de gaz. Le composé qui prend naissance dans ces conditions est représenté par la formule[1] : $4Cu^2Cl^2$, $3CO$, $8H^2O$.

L'absorption peut être obtenue soit par agitation dans un vase fermé, soit en faisant passer le gaz par petites bulles dans le liquide. En chauffant la dissolution, on peut chasser le gaz, soit pour le mesurer, soit pour en vérifier la nature. La combustion permet alors de le distinguer aisément de l'oxygène, de l'hydrogène phosphoré, ou de l'hydrogène arsénié, qui pourraient avoir été absorbés avec lui.

L'oxyde de carbone réduit très facilement, par voie humide, avec formation de gaz carbonique, les *chlorures d'or, de platine et d'iridium*, le *ruthéniate* et le *permanganate de potassium*, l'*acide osmique* et l'*acide azotique fumant*. Un *papier* imbibé d'une solution de *chlorure palladeux* se colore en noir par l'oxyde de carbone. Potain et Drouin caractérisent des traces d'oxyde de carbone contenues dans l'air en le faisant passer à travers une *solution étendue de chlorure de palladium* placée dans un tube étroit ; l'oxyde de carbone réduit le palladium, qui se dépose en couche noirâtre sur les parois du tube[2].

L'azotate d'argent neutre, le chlorure de rhodium à froid, celui de fer, le ferricyanure de potassium, l'hypobromite de calcium ne donnent lieu à aucune réaction[3].

L'*azotate d'argent ammoniacal* se réduit, même à froid. On prépare le réactif, en ajoutant goutte à goutte de l'ammoniaque diluée à une solution étendue d'azotate d'argent, jusqu'à la limite exacte où le précipité formé d'abord se redissout entiè-

1. Berthelot, *Ann. de Phys. et de Chim.*, t. XLVI, p. 488.
2. *Comptes Rendus*, t. CXXVI, p. 938,
3. F.-C. Phillips, *Amer. Chem. Journ.*, t. XVI, p. 255 ; — *Bull. Soc. Chim.*, t. XII, p. 1269.

rement. Si l'on fait passer dans cette liqueur quelques bulles d'oxyde de carbone, elle ne tarde pas à brunir; à l'ébullition, elle donne lieu aussitôt à un abondant précipité noir. La réaction se produit également avec une solution aqueuse d'oxyde de carbone; elle est extrêmement sensible et s'effectue même en présence d'une grande quantité d'air. Elle peut, dès lors, servir à reconnaître la présence de traces d'oxyde de carbone dans une atmosphère gazeuse, pourvu qu'il n'y ait point d'autre substance réductrice[1].

L'oxyde de carbone est absorbé par la chaux sodée à 220° en donnant du formiate; avec la vapeur d'eau à 600°, il donne de l'acide carbonique; il ne réagit pas sur le méthane au rouge.

La recherche qualitative de l'oxyde de carbone peut aussi se fonder sur son action spéciale sur l'*hémoglobine du sang*. Claude Bernard a démontré que l'asphyxie par l'oxyde de carbone est la conséquence de l'absorption de ce gaz par les globules du sang, qui, perdant leur oxygène, restent combinés avec l'oxyde de carbone. L'*oxyhémoglobine du sang artériel* se trouve ainsi remplacée par l'*hémoglobine oxycarbonique*, qui est plus stable, surtout à l'abri de l'air, et qui ne revient que lentement, au contact de l'oxygène, à l'état d'oxyhémoglobine. Ces deux combinaisons se distinguent par les bandes d'absorption qu'elles montrent au spectroscope (tome I, page 135).

La différence la plus marquée est fournie par l'addition de sulfhydrate d'ammoniaque, qui transforme les deux bandes de l'oxyhémoglobine en une seule bande d'hémoglobine réduite, tandis qu'elle laisse intactes les deux bandes de l'hémoglobine oxycarbonique. On peut reconnaître, par ce procédé, la présence de 4 centimètres cubes d'oxyde de carbone dans 1 litre d'air, que l'on agite avec de l'eau et quelques gouttes de sang; on peut aller plus loin et constater jusqu'à 1/1000 d'oxyde de carbone dans un gaz inerte[2].

1. Berthelot, *Bull. Soc. Chim.*, 3e série, t. V, p. 569; — *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XXIV, p. 132.
2. Vogel, *Deuts. chem. Gesellschaft.*, X, p. 792; — *Bull. Soc., Chim.*, XXIX, p. 380.

DOSAGE DE L'OXYDE DE CARBONE

Nous avons décrit, dans le chapitre de l'*analyse des gaz* (tome I), les diverses méthodes applicables à la détermination quantitative de l'oxyde de carbone dans des mélanges gazeux; nous n'y reviendrons pas ici.

Rappelons simplement que, par la *combustion eudiométrique*, 2 volumes de ce gaz prennent 1 volume d'oxygène et forment 2 volumes d'anhydride carbonique :

$$\underset{2\ \text{vol.}}{CO} + \underset{1\ \text{vol.}}{O} = \underset{2\ \text{vol.}}{CO^2}.$$

Le volume de l'oxyde de carbone est donc le double de la contraction qui se produit; il est égal au volume de gaz carbonique formé.

L'emploi du *chlorure cuivreux* est avantageux pour les teneurs élevées, à cause de sa simplicité et de sa commodité. Mais le chiffre qu'il fournit a souvent besoin d'être contrôlé par une analyse eudiométrique du gaz absorbé, que l'on peut extraire à l'aide du vide. La contraction devra être égale à la moitié du gaz carbonique produit dans la combustion. Une augmentation de la valeur de ce rapport indiquerait la présence d'un carbure d'hydrogène.

La combustion par l'*oxyde de cuivre* ou par le *palladium* fournit de bons résultats pour les faibles teneurs.

Méthode de Nicloux. — Pour la détermination de faibles quantités mélangées à l'air, Nicloux a proposé l'oxydation par l'*anhydride iodique* chauffé à 150°; il se produit de l'anhydride carbonique et de l'iode libre, que l'on recueille dans une solution alcaline et que l'on dose colorimétriquement.

L'air aspiré (10 centimètres cubes par minute) passe tout d'abord dans un tube à potasse caustique, où il abandonne CO^2,H^2S,SO^2, puis dans un tube à ponce sulfurique, où il se dessèche entièrement; il pénètre ensuite dans un tube en U à ouvertures latérales, contenant 35 à 40 grammes d'acide iodique anhydre et plongé dans un bain d'huile maintenu à

150°. La vapeur d'iode entraînée est absorbée par une solution alcaline (5 centimètres cubes de lessive de soude ($d = 1,3$) et 5 centimètres cubes d'eau) placée dans un tube de Will.

La solution est acidifiée par l'acide sulfurique, puis reçoit quelques centigrammes d'azotate de sodium et 5 centimètres cubes de chloroforme ou de sulfure de carbone. En agitant fortement, l'iode se dissout et donne à CS^2 une teinte rose, que l'on compare à celle obtenue dans les mêmes conditions avec une solution titrée d'iodure de potassium au dix-millième.

La quantité P d'iodure de potassium étant exprimée en milligrammes, le volume d'oxyde de carbone à 0° et 760^{mm} est obtenu par la formule [1] :

$$CO = \frac{P}{2,97}.$$

Il est indispensable de laisser marcher l'appareil à blanc pendant plusieurs heures pour brûler les traces de matières organiques que contiendrait accidentellement l'acide iodique et qui, en s'oxydant à son détriment, fourniraient de l'iode libre. On remarquera, en outre, que certains gaz hydrocarbonés (l'acétylène, par exemple) s'oxydent également au contact de l'anhydride iodique, surtout à 150°; pour cette raison, Armand Gautier préfère opérer à 60° seulement [2], ce qui, d'ailleurs, ne supprime pas complètement les causes d'erreurs ; certains hydrocarbures, qui ne s'oxydent pas vers 60° (éthylène), empêchent au contraire l'oxydation de l'oxyde de carbone. Dans le cas de faibles teneurs, après avoir effectué le dosage de l'oxyde de carbone, il sera toujours prudent de s'assurer de la présence réelle de ce gaz par sa réaction sur l'hémoglobine.

Méthode d'Armand Gautier. — Pour le dosage de très faibles quantités d'oxyde de carbone contenues dans l'air, voici le dispositif conseillé par A. Gautier [3] :

L'air aspiré passe tout d'abord sur un filtre en laine de verre tassée, qui arrête les poussières en suspension, puis dans deux tubes légèrement inclinés, de 80 centimètres de longueur,

1. *Comptes Rendus*, t. CXXVI, p. 746.
2. *Comptes Rendus*, t. CXXVI, p. 793.
3. *Comptes Rendus*, t. CXXVI, p. 1299.

remplis de perles de verre humectées de potasse caustique pour l'absorption des gaz acides, enfin dans deux tubes desséchants à acide sulfurique et anhydride phosphorique sur laine de verre. L'air circule ensuite successivement dans deux tubes de verre, liés entre eux sans caoutchouc, grâce à un rodage parfait, et placés à la suite dans une étuve à air chaud portée à 100-105°. Le premier de ces tubes, du diamètre d'un gros tube à gaz et de 28 centimètres de longueur, est rempli d'anhydride iodique; on l'a soigneusement taré, après y avoir fait circuler à 220° de l'air desséché sur l'anhydride phosphorique. Le second contient une colonne de 18 centimètres de cuivre pulvérulent, réduit de son oxyde par l'hydrogène que l'on remplace à la fin par un courant de gaz carbonique pendant le refroidissement. Ce tube à cuivre réduit est également taré avec soin. Il est suivi d'un tube taré à anhydride phosphorique, destiné à recueillir l'eau formée par la réaction des hydrocarbures sur l'anhydride iodique et enfin d'un système de trois tubes à anhydride phosphorique, hydrate de baryte et anhydride phosphorique, où s'absorbe le gaz carbonique formé au contact de l'anhydride iodique. Tous ces tubes absorbants sont équilibrés avec des tares en verre de même volume et, autant que possible, de même surface.

L'oxyde de carbone et une partie des hydrocarbures en C^nH^{2n} et C^nH^{2n-2}, qui se trouvent dans l'air, réduisent l'anhydride iodique. Il en résulte de l'acide carbonique, de l'eau et de l'iode libre.

L'iode fixé sur le cuivre peut être pesé très exactement. S'il provenait de l'action de CO seul, on calculerait facilement ce dernier, sachant que 1 milligramme d'iode correspond à $0^{cc},441$ de CO. Mais, dans le cas de la présence d'hydrocarbures, la pesée de l'iode mis en liberté ne peut être directement utilisée; on pèse alors l'eau et le gaz carbonique formés, ce qui permet de calculer l'oxygène qu'ils contiennent; on connaît l'oxygène qu'a fourni l'anhydrique iodique par la différence entre la perte de poids du tube à acide iodique et le gain du tube à cuivre. La différence entre l'oxygène total des produits de la combustion

et l'oxygène fourni par l'anhydride iodique représente donc l'oxygène apporté par l'oxyde de carbone. Or 1 partie en poids d'oxygène contenu dans ce dernier gaz correspond à 1,75 de CO, d'où l'on tire une appréciation facile du volume de ce gaz.

Cette méthode, dont la précision n'est peut-être pas d'une rigueur absolue, permet néanmoins l'appréciation de très faibles quantités d'oxyde de carbone, sans que les autres gaz réducteurs aient sur les résultats la plus légère influence ; c'est là un réel avantage. On ne peut formuler que deux objections sérieuses : 1° les réactifs employés pour laver l'air et le débarrasser de ses gaz acides peuvent retenir une petite quantité d'oxyde de carbone ; 2° le résultat est sujet à de petites erreurs, parce qu'il dépend de l'appréciation de faibles différences provenant de pesées multiples et délicates.

Appareil de Ferdinand Jean. — Un dispositif simple, proposé par Ferdinand Jean[1], permet de constater et de doser avec une approximation suffisante dans la pratique de petites quantités d'oxyde de carbone et d'acide carbonique dans un air confiné, par exemple dans l'air d'une pièce où l'on peut craindre des intoxications lentes par suite du manque de ventilation, de communication avec le tuyau d'une cheminée, de dégagements gazeux par un appareil de chauffage défectueux, etc.

Ce dispositif comprend trois flacons laveurs, A, B, C, contenant des réactifs différents, le premier pour l'oxyde de carbone, le second pour l'acide carbonique, le troisième pour les carbures d'hydrogène.

Le premier flacon A est raccordé par un tube de caoutchouc à un aspirateur double, à renversement, de 10 litres de capacité, muni d'un niveau gradué par demi-litres et dont le débit est réglé de manière à faire passer l'air lentement dans les laveurs, à raison de 10 litres par heure. L'admission de l'air se fait dans le flacon opposé C, par un petit tube de verre garni d'ouate hydrophile, destinée à retenir les poussières en suspension. Sur ce tube se fixe un tube de caoutchouc, qui

1. *Annales de chimie analytique*, 15 déc. 1902, p. 444.

sert à puiser l'air, par aspiration, dans la pièce dont on veut examiner l'atmosphère.

L'aspirateur étant mis en marche, l'air pénètre d'abord dans le laveur C contenant de l'acide sulfurique à 66° Baumé, destiné à retenir les carbures d'hydrogène et autres composés organiques volatils, que peut renfermer l'air vicié par la combustion ou par la respiration. La présence de ces corps est indiquée par la coloration jaune que prend l'acide sulfurique sous l'effet du barbotage de l'air.

Le flacon B renferme 50 centimètres cubes d'une solution alcaline étendue (5 centimètres cubes de soude ou de potasse demi-normale avec 45 centimètres cubes d'eau), que l'on a colorée assez fortement avec du bleu C4B. L'expérience a montré qu'il fallait 88 centimètres cubes de gaz carbonique pour faire virer au bleu franc la teinte rouge violacé de l'indicateur. C'est à dessein que l'auteur a diminué la sensibilité du réactif, pour n'avoir pas à tenir compte du CO^2 normalement contenu dans l'air ou même à des doses inférieures à 1 0/0, l'air confiné ne devenant impropre à la combustion des bougies qu'à la dose de 4 à 5 pour 100 en volume.

Le flacon laveur A contient 50 centimètres d'une solution de chlorure de palladium au millième, aussi neutre que possible, qui, sous l'action de l'air renfermant des traces d'oxyde de carbone, donne peu à peu un dépôt noirâtre visible à la partie supérieure des tubes laveurs ; en prolongeant le courant, on verrait se former une poudre noire de métal réduit. — On peut employer de la même façon une solution de nitrate d'argent ammoniacal au centième, préparée en diluant au degré voulu une solution ammoniacale de nitrate d'argent, à laquelle on a ajouté du nitrate neutre jusqu'à formation d'un commencement de précipité d'oxyde d'argent. L'air contenant des traces d'oxyde de carbone produit une coloration violacée ; il se ferait à la longue un dépôt noir. — Les deux réactifs ont le même degré de sensibilité ; l'action est visible pour 8 à 10 centimètres cubes d'oxyde de carbone, quelle que soit la quantité d'air dans laquelle ils se trouvaient dilués.

L'appareil étant disposé, on ouvre le robinet de l'aspirateur et on laisse l'expérience se prolonger jusqu'à ce que l'un des réactifs marque visiblement la présence de l'acide carbonique ou de l'oxyde de carbone; on note alors, d'après le nombre de litres écoulés de l'aspirateur, le volume d'air ayant passé dans les laveurs. On continue l'expérience jusqu'à ce que la présence de l'autre gaz soit nettement indiquée par l'autre réactif, et, de nouveau, on note le volume d'air qui a produit cet effet.

On peut alors très simplement calculer la teneur de l'air en CO et en CO^2, sachant, d'après les essais faits par Ferdinand Jean, que les réactifs A et B sont visiblement influencés, l'un par 8 à 10 centimètres cubes de CO, l'autre par 88 centimètres cubes de CO^2.

S'il a fallu, par exemple, 20 litres d'air pour influencer le réactif A, cet air renferme en volume $1/20 \times 8$ à $10 =$ soit 4 à 5 dix-millièmes de CO.

S'il a fallu 4 litres d'air pour influencer le réactif B, l'air renferme $1/4 \times 88/1000 = 2$ centièmes de CO^2.

Une simple mesure du volume de l'air mis en expérience permet donc de connaître avec une approximation suffisante les faibles proportions de CO et de CO^2 contenues dans un air vicié ou suspect.

ACIDE OXALIQUE

Anhydride oxalique.....	C^2O^3 =	72
Acide desséché.....	$H^2C^2O^4$ =	90
Acide cristallisé..	$H^2C^2O^4 + 2H^2O$ =	126

Cet acide se trouve soit en liberté, soit à l'état de sels et en particulier à l'état de sels alcalins dans diverses plantes; il se produit par l'action de l'acide azotique sur le sucre, l'amidon, etc.

L'acide oxalique du commerce est rarement pur; il contient

presque toujours de la silice, des alcalis et de la magnésie; on se rend aisément compte de la proportion approximative des impuretés en le calcinant et pesant le résidu.

Le plus souvent, pour les emplois analytiques, il est nécessaire de l'avoir très pur. On peut purifier l'acide du commerce, en l'agitant avec de l'eau tiède en quantité seulement suffisante pour dissoudre la moitié environ de l'acide, puis décantant et faisant cristalliser par refroidissement rapide. Il vaut mieux encore le préparer pur en oxydant du sucre ou de l'amidon par l'acide azotique à l'aide de la chaleur, puis en faisant cristalliser plusieurs fois.

Séché au-dessous de 20° à l'air ou dans du papier-filtre, il répond à la formule $H^2C^2O^4 + 2H^2O$ (poids moléculaire = 126); sèché à 100°, il arrive à $H^2C^2O^4$ (poids moléculaire = 90).

Lorsqu'on l'emploie à la préparation de liqueurs titrées (Mohr), il faut qu'il ne soit nullement effleuri, comme cela peut arriver dans l'air sec, à 20°; chauffé dans une capsule de platine, il ne doit laisser aucun résidu. Dans le cas contraire, il faudrait le dissoudre, en laisser cristalliser un dixième environ et concentrer le reste pour faire déposer les cristaux purs. Les cristaux sont des prismes orthorhombiques incolores et transparents.

L'acide oxalique est vénéneux à dose un peu forte. Sa solubilité dans l'eau augmente rapidement avec la température.

Il est assez énergique pour déplacer l'acide azotique de ses combinaisons avec les bases, lorsqu'on chauffe en présence de l'eau et qu'on évapore à température peu élevée.

Sous l'action de la chaleur ménagée, il subit d'abord une fusion avec perte d'eau, puis une distillation donnant de l'acide blanc $H^2C^2O^4$ cristallisé. Chauffé plus rapidement, il se décompose en H^2O, CO et CO^2; mais il se fait en même temps de l'acide formique H^2CO^2, dont les vapeurs provoquent la toux; il arrive ordinairement aussi qu'il charbonne avant de se dédoubler nettement.

Il est décomposé par les acides très avides d'eau (sulfurique,

phosphorique), en dégageant CO et CO^2, tandis que H^2O est fixé sur l'acide.

Il est dissous sans décomposition par l'acide chlorhydrique et par l'acide azotique étendu.

Il est transformé en CO^2 par l'acide azotique concentré, à l'ébullition, et par d'autres substances oxydantes : par exemple le chlorure d'or en solution chlorhydrique concentrée, le bioxyde de manganèse ou le permanganate de potassium dans une solution sulfurique moyennement concentrée et à une température inférieure à 40°.

OXALATES

On distingue plusieurs espèces d'oxalates : les oxalates neutres $M^2C^2O^4$, les bioxalates MHC^2O^4, les quadroxalates. $MH^3(C^2O^4)^2$ ou $MHC^2O^4 + H^2C^2O^4$.

Action de la chaleur. — Les oxalates alcalins et ceux de baryum et de strontium sont convertis en carbonates ; mais la matière, d'abord blanche, noircit au début et, si l'on opère à l'abri de l'air, le produit de la calcination reste mêlé d'un peu de charbon ; le grillage à l'air fournit des carbonates purs. Les oxalates de calcium et de magnésium donnent d'abord des carbonates, mais ensuite des oxydes ; pour que le premier ne laisse que de la chaux caustique, sans carbonate, il faut que toutes les parties aient été chauffées longtemps à l'air libre au-dessus du rouge sombre.

Les oxalates des métaux terreux donnent des oxydes qui sont irréductibles par l'oxyde de carbone (Al^2O^3, GlO, CeO, ...). Ceux des métaux proprement dits laissent soit l'oxyde, soit le métal, suivant sa nature et suivant que la calcination est faite en creuset ouvert ou fermé. L'oxalate d'argent se décompose à 120° avec explosion, formant de l'anhydride carbonique et de l'argent métallique.

Action de l'eau. — Les oxalates de métaux alcalins, d'ammonium, de magnésium sont solubles dans l'eau. Ceux de calcium, de baryum, de strontium, de plomb, de bismuth,... sont presque insolubles dans l'eau et dans les acides acétique et

oxalique très étendus, mais bien solubles dans les acides azotique et chlorhydrique même très dilués. Ceux de divers métaux, fer, manganèse, zinc, etc., sont très peu solubles dans l'eau, mais tendent à former des oxalates doubles solubles avec les oxalates de métaux alcalins et d'ammonium.

RECHERCHES QUALITATIVES

Dans une dissolution neutre ou seulement acidifiée par un peu d'acide acétique, les sels de *calcium* ou de *baryum* donnent un précipité blanc d'oxalate, qui se forme lentement dans les liqueurs très étendues. Ce précipité est pratiquement insoluble dans l'acide acétique étendu, presque insoluble dans l'acide oxalique étendu, soluble dans l'acide chlorhydrique ou l'acide azotique, sans effervescence.

Le *chlorure d'or* est réduit à chaud dans une solution chlorhydrique bien acide, en fournissant un dépôt brun d'or métallique.

Le *peroxyde de manganèse*, en présence d'acide sulfurique, donne un dégagement d'anhydride carbonique, troublant l'eau de chaux.

Pour reconnaître un *oxalate insoluble*, après avoir essayé l'action de l'acide acétique et de l'acide azotique, on traite la matière à chaud par de l'acide sulfurique concentré. Il se dégage un mélange de gaz carbonique et d'oxyde de carbone, que l'on peut enflammer, si la quantité d'oxalate est suffisante, et dont la flamme bleue est caractéristique. Si l'acide sulfurique se colore en brun, cela indique la présence d'une matière organique.

DOSAGE DE L'ACIDE OXALIQUE

Ce dosage peut être fait par des méthodes différentes, suivant la nature des bases, soit par précipitation de l'oxalate de calcium, soit par oxydation complète et évaluation de l'acide carbonique produit, soit par oxydation aux dépens d'un composé que l'on détermine pondéralement ou volumétriquement.

Première méthode. — *Précipitation et dosage de l'oxalate de calcium.* — Cette méthode convient en présence d'azotates ou de chlorures alcalins ou ammoniacaux, mais doit être écartée toutes les fois qu'il peut se former des composés autres que l'oxalate de calcium, insolubles ou peu solubles dans une liqueur neutre ou ammoniacale. La liqueur ne doit donc contenir ni carbonate, sulfate ou phosphate, qui formeraient des sels calciques insolubles, ni sels alcalino-terreux, terreux ou métalliques, qui formeraient des oxalates peu solubles.

Si la solution est acide, on la sature par l'ammoniaque en très léger excès ; si elle est basique et contient des carbonates alcalins, il faudra acidifier par l'acide chlorhydrique, chauffer pour éliminer l'acide carbonique, saturer incomplètement par l'ammoniaque et achever la saturation en versant une solution ammoniacale de chlorure de calcium préparée à l'avance.

On peut laisser la liqueur faiblement alcaline, à condition de ne pas l'abandonner à l'air, ou bien acidifier légèrement par l'acide acétique ; dans les deux cas, on fait chauffer plusieurs heures à 75 ou 80°, puis on laisse refroidir en repos, on lave par décantation, une ou plusieurs fois selon qu'il y a très peu ou beaucoup de sels fixes à éliminer, en se servant d'eau distillée et faisant chauffer chaque fois. On reçoit sur un filtre, lave à l'eau chaude, sèche à 100°, sépare du filtre qu'on brûle sous le moufle dans une capsule de platine tarée.

On peut, en calcinant progressivement jusqu'au rouge très vif, obtenir uniquement de la chaux caustique, qu'on pèse ; il convient de chauffer de nouveau au rouge très vif pendant vingt minutes, jusqu'à constance de poids.

100 parties CaO correspondent à 128,6 de C^2O^3.

On peut aussi chauffer seulement au rouge sombre, puis imprégner la matière, devenue blanche, de carbonate d'ammonium et chauffer de nouveau très faiblement, de manière à ramener toute la chaux à l'état de carbonate. Il faut également recommencer jusqu'à constance de poids.

100 parties de $CaCO^3$ correspondent à 72 de C^2O^3.

Dans les deux cas, on peut transformer en sulfate. On ajoute

successivement un peu d'eau et d'acide azotique étendu; il n'y a pas d'effervescence, si la chaux se trouvait entièrement à l'état caustique, ce qui confirmerait le premier dosage. On ajoute ensuite assez d'acide sulfurique pour transformer toute la chaux en sulfate, on évapore doucement en évitant toute projection et on calcine un peu au-dessus du rouge sombre.

100 parties de $CaSO^4$ correspondent à 52,94 de C^2O^3.

Ce dernier mode de dosage est le plus sûr, lorsque le précipité est un peu volumineux.

Deuxième méthode. — *Par oxydation et pesée de l'acide carbonique.* — Cette méthode a le grand avantage de pouvoir s'appliquer à tous les oxalates, même ceux qui sont insolubles dans l'eau et dans les acides.

La matière pesée est mélangée avec un léger excès de *bioxyde de manganèse* pur ou du moins bien exempt de carbonates (ce qu'on peut toujours obtenir en le traitant préalablement à chaud par l'acide azotique étendu et lavant avec soin). On traite le mélange par l'acide sulfurique un peu étendu; en chauffant à 50° ou 60°, on détermine la réaction cherchée :

$$H^2C^2O^4 + MnO^2 + H^2SO^4 = MnSO^4 + 2CO^2 + 2H^2O.$$

Il importe que l'acide sulfurique ne soit ni trop concentré, parce qu'il pourrait décomposer directement le bioxyde de manganèse et produire de l'oxygène libre, ni trop étendu, parce que son action sur l'oxalate pourrait être incomplète.

L'appareil est semblable à celui que l'on emploie pour le dosage de l'acide carbonique par *perte de poids*, représenté par l'une des figures 35, 36, 37, 38 ou 39. Il se compose d'un petit ballon ou flacon pour l'attaque et d'un second vase de même grandeur contenant de l'acide sulfurique concentré, pour dessécher le gaz dégagé, ou bien le second vase est remplacé par un tube desséchant, le tout pouvant être pesé ensemble sur le plateau d'une bonne balance sensible au milligramme; pour cela, le poids total ne doit pas dépasser 100 ou 150 grammes. L'appareil étant monté, lorsqu'on en a pris le poids, on fait couler l'acide sulfurique dans le ballon A contenant un égal volume d'eau avec l'oxalate et le bioxyde de manganèse. Il se

produit une élévation de température et une effervescence modérée, avec dégagement d'acide carbonique ; celui-ci se dégage lentement en traversant la colonne desséchante d'acide sulfurique ou de chlorure de calcium. Au besoin, on chauffe légèrement pour expulser le gaz du liquide.

Si le bioxyde de manganèse est en poudre fine, l'opération est terminée dans l'espace de dix à quinze minutes ; on déplace l'acide carbonique contenu dans l'appareil par de l'air en enlevant le bouchon ou en ouvrant le robinet de la boule *a* et aspirant par le tube de dégagement *b*, muni d'un bout de tuyau de caoutchouc. On enlève ce tuyau, on remet le bouchon et on pèse. La perte de poids *p* de l'appareil correspond à l'anhydride carbonique dégagé. L'anhydride oxalique *x* se calcule par la formule :

$$\frac{x}{p} = \frac{C^2O^3}{2CO^2} = \frac{72}{88}. \qquad x = 0{,}818p.$$

On peut remplacer le bioxyde de manganèse par le *bichromate de potassium* et, au lieu de chercher la perte de poids de l'appareil, déterminer le poids de l'acide carbonique par *l'augmentation de poids* de tubes absorbants, exactement tarés (*fig.* 40). Ce dispositif serait préférable dans le cas d'une faible quantité d'oxalate.

Troisième méthode. — On produit l'oxydation de l'acide oxalique en se servant de chlorure d'or, et on pèse l'or métallique produit par cette réaction.

Il faut que la liqueur soit acidifiée par un excès d'acide chlorhydrique et sans autre acide. On la met dans une capsule de porcelaine ou un verre à fond plat, recouvert d'un disque de verre, avec un excès de chlorure d'or $AuCl^3$, et on chauffe longtemps entre 80° et 100°. Il se fait :

$$3H^2C^2O^4 + 2AuCl^3 = 2Au + 6CO^2 + 6HCl.$$

En poids, 1 de Au réduit correspond à 0,549 de C^2O^3. La réduction de l'or est d'abord rapide, et on voit se déposer des paillettes jaunes et brillantes ; mais elle se ralentit à mesure qu'il y a moins d'acide oxalique, et la précipitation n'est ordinairement complète qu'après vingt-quatre heures. On a soin

d'empêcher l'évaporation à sec, qui décomposerait le sel d'or, en remettant de l'eau et de l'acide chlorhydrique dans la capsule. Il est avantageux d'employer le chlorure double d'or et de sodium ou d'or et d'ammonium, qui sont des sels plus stables que le chlorure simple.

On reçoit les paillettes d'or sur un filtre ; mais il faut vérifier s'il ne reste plus d'acide oxalique et, pour cela, ajouter un peu de sel d'or et chauffer encore pendant au moins douze heures. La réaction a été complète, s'il ne se produit aucun nouveau dépôt d'or métallique ; sinon il faut ajouter ce dépôt au premier et recommencer la vérification.

La pesée de l'or se fait soit sur le filtre pesé d'avance et après dessiccation à 100°, soit en enveloppant le précipité avec le filtre dans une feuille de plomb pauvre, plaçant dans une coupelle d'os au moufle et coupellant au rouge vif. On pèse alors le *bouton de retour*.

Ce procédé exige de la pratique ; il faut une liqueur notablement acidifiée par l'acide chlorhydrique et assez concentrée ; en liqueur étendue, la réduction de l'or demanderait plusieurs jours ; en liqueur trop peu acide, il pourrait y avoir décomposition du sel d'or par la chaleur seule.

Bien conduit, ce procédé peut donner des résultats très exacts, d'autant plus que l'erreur commise sur la pesée de l'or est presque réduite de moitié par le coefficient 0,549. La méthode s'applique à tous les oxalates solubles dans l'acide chlorhydrique, mais seulement en l'absence de toute substance oxydante ou réductrice.

Méthode volumétrique. — Le dosage volumétrique de l'acide oxalique se fait ordinairement par le permanganate de potassium en solution titrée. Le mode d'action de ce réactif est analogue à celui du chlorure d'or ; mais l'oxydation qu'il produit se fait instantanément, et la quantité du réactif utilisé se détermine par une simple lecture ; aussi le procédé est-il beaucoup plus rapide, sans être moins exact.

Lorsqu'on verse goutte à goutte une solution de permanganate de potassium dans une liqueur contenant de l'acide

oxalique ou un oxalate, additionnée d'acide sulfurique et chauffée, il y a oxydation immédiate de l'acide oxalique et formation d'acide carbonique :

$$5H^2C^2O^4 + K^2Mn^2O^8 + 3H^2SO^4 = 10CO^2 + K^2SO^4 + 2MnSO^4 + 8H^2O.$$

On sait que le même réactif produit une oxydation analogue sur un sel ferreux dans les mêmes conditions :

$$10FeSO^4 + K^2Mn^2O^8 + 8H^2SO^4 = 5Fe^2(SO^4)^3 + K^2SO^4 + 2MnSO^4 + 8H^2O.$$

En comparant les deux équations, on voit que 5 molécules d'acide oxalique correspondent exactement à 10 molécules de sulfate ferreux, soit 1 molécule du premier à 2 molécules du second. On pourrait donc titrer le permanganate au moyen du sulfate ferreux ou du fer pur pour doser volumétriquement l'acide oxalique (1 de fer pur répondant à 1,125 d'acide oxalique cristallisé $H^2C^2O^4.2H^2O$). Mais il est encore préférable de faire le titrage par comparaison avec l'acide oxalique lui-même à l'état de pureté.

On prend 1 gramme d'acide oxalique cristallisé, parfaitement pur, $H^2C^2O^4$, $2H^2O$; on dissout dans l'eau et on fait 250 centimètres cubes. On met 50 centimètres cubes de cette solution dans un verre avec 100 centimètres cubes environ d'eau distillée et 6 à 8 centimètres cubes d'acide sulfurique. La température étant voisine de 60°, on verse goutte à goutte, au moyen d'une burette graduée, la dissolution de permanganate, jusqu'à ce qu'une dernière addition communique au liquide une teinte rose persistante. La décoloration du réactif dans la liqueur se fait très lentement au début et avec une rapidité beaucoup plus grande ensuite, lorsque la liqueur contient déjà une certaine quantité de sel manganeux (Berthelot).

En opérant de même avec une solution sulfurique renfermant 1 gramme d'un oxalate quelconque, on trouvera, par une simple proportion, la quantité d'acide oxalique cristallisé correspondante, dans les volumes de liqueur titrée employés d'après les deux opérations : $\frac{x}{p} = \frac{v'}{v}$.

Cette méthode est très expéditive et donne des résultats très exacts.

Nota. — Il est à peu près indifférent, pour le dosage de l'acide oxalique, d'acidifier les liqueurs par l'acide sulfurique ou par l'acide chlorhydrique, tandis que celui-ci ne donne pas de bons résultats avec un sel ferreux ; il semble que le sel ferreux soit peroxydé par formation de chlore libre, tandis que l'acide oxalique emprunte directement l'oxygène au permanganate pour se transformer en acide carbonique (Fleischer.)

CARBURES D'HYDROGÈNE GAZEUX

Les hydrocarbures sont extrêmement nombreux ou, pour mieux dire, ils sont en nombre indéfini. On n'en connaît qu'une partie.

Les principaux hydrocarbures gazeux, que nous aurons à examiner sont : le méthane ou formène, l'éthylène et l'acétylène.

MÉTHANE

$CH^4 = 16$

On l'a aussi nommé : *formène*, *grisou*, *gaz des marais*, *hydrogène protocarboné*.

Il se produit dans différentes circonstances : par la fermentation des végétaux à l'abri de l'air, comme dans la vase des marais, dans les houillères; par la décomposition pyrogénée de beaucoup de substances organiques, par exemple dans la distillation de la houille.

On le prépare pur en décomposant par la chaleur des acétates en présence d'alcali en excès, soude ou chaux sodée de préférence :

$$NaC^2H^3O^2 + NaOH = Na^2CO^3 + CH^4.$$

Le gaz hydrogène protocarboné est incolore et inodore, peu soluble dans l'eau ; il a été liquifié dans l'appareil Cailletet par une très forte pression et une détente brusque, déterminant un abaissement de température considérable.

Sa densité, qui n'est guère que moitié de celle de l'air

($d = 0,559$), fait qu'il se rassemble surtout au toit des galeries de mines ou dans le haut des chantiers souterrains; c'est là qu'il convient de le chercher avec une lampe de sûreté ordinaire et mieux avec la lampe à alcool de Chesneau, qui permet d'apprécier assez exactement de très faibles proportions de grisou (t. I, p. 975).

Il brûle à l'air avec une flamme peu éclairante. Mêlé à l'air ou à l'oxygène, il détone violemment et produit, dans les mines, des catastrophes très graves, connues sous le nom d'explosions de grisou.

La combustion par l'oxygène peut être produite par l'étincelle électrique dans un eudiomètre avec une forte explosion; elle s'effectue, au contraire, sans danger et lentement avec l'air sous l'influence d'un fil fin de palladium en forme de spirale, rougi par le passage d'un courant électrique (Coquillion); cela se produit de même avec un fil de platine. C'est sur ce principe que sont construits les appareils de dosage appelés *grisoumètres*.

Le mélange gazeux, qui doit renfermer moins de 10 pour cent de grisou pour que la combustion puisse être complète par l'oxygène de l'air, est mesuré, puis soumis à l'action du fil de platine incandescent, dans un tube fermé où les gaz sont en contact avec le mercure; il y a alors simplement condensation de la vapeur d'eau formée. On peut aussi mettre les gaz en présence d'une lessive de potasse, qui absorbe l'acide carbonique. Enfin, ramenant le gaz restant à la température initiale par immersion dans un manchon rempli d'eau, on le mesure exactement. La différence des volumes, avant et après combustion, correspond à 2 fois le volume du formène, si l'acide carbonique reste dans le mélange gazeux; à 3 fois le volume du formène, si l'acide carbonique a été absorbé :

$$\underset{4\text{ vol.}}{CH^4} + \underset{8\text{ vol.}}{O^4} = \underset{4\text{ vol.}}{CO^2} + 2H^2O.$$

Rappelons aussi que la proportion du grisou peut être déterminée très rapidement et avec une assez grande exactitude par

la méthode fondée sur les limites d'inflammabilité (Shaw, H. Le Chatelier) (t. I, p. 967).

Ces méthodes rapides peuvent être contrôlées au laboratoire par l'analyse proprement dite, fondée sur la combustion de l'hydrogène et du carbone dans un appareil à analyses organiques ; ces éléments se trouvent déterminés par la pesée exacte de l'eau et de l'acide carbonique produits, en partant d'un volume mesuré du mélange (air et grisou), dont on cherche la composition.

ÉTHYLÈNE

$$C^2H^4 = 28$$

Ce gaz a été aussi désigné sous les noms de : *hydrogène bicarboné*, *gaz des Hollandais*, *gaz oléfiant*.

Il se produit dans différentes réactions : par la distillation sèche de la plupart des matières organiques, il s'en fait une petite quantité ; il s'en fait aussi par la décomposition des hydrocarbures saturés, comme l'éthane C^2H^6 :

$$C^2H^6 = H^2 + C^2H^4.$$

On le prépare toujours par la distillation de l'acide éthylsulfurique :

$$C^2H^5.H\,SO^4 = H^2SO^4 + C^2H^4.$$

L'éthylène est un gaz incolore, de densité = 0,978, liquéfiable à — 110°. Il brûle à l'air avec une flamme éclairante, par suite de mise en liberté d'une partie du charbon. Il détone dans l'eudiomètre ; sa combustion est complète, lorsqu'il est mêlé d'au moins 3 volumes d'oxygène :

$$\underset{4\text{ vol.}}{C^2H^4} + \underset{12\text{ vol.}}{O^6} = \underset{8\text{ vol.}}{2CO^2 + 2H^2O}.$$

La contraction, après détonation et refroidissement, est égale à deux fois le volume de l'éthylène.

La mesure de la contraction peut donc servir au dosage du gaz, soit dans l'eudiomètre, soit dans le grisoumètre.

Si l'on faisait absorber l'acide carbonique par de la potasse, la diminution totale de volume serait égale à 4 fois le volume de l'éthylène. En l'absence de potasse, la contraction est double du volume de l'hydrocarbure.

Ce gaz est dissous en assez grande quantité par le chlorure cuivreux ammoniacal, mais sans formation de composé défini.

ACÉTYLÈNE

$C^2H^2 = 26$

L'acétylène se produit dans un grand nombre de réactions, notamment par des décompositions pyrogénées ou électrolytiques et par la combustion incomplète de l'éthane ou de l'éthylène :

$$C^2H^6 + O^2 = 2H^2O + C^2H^2$$
$$C^2H^4 + O = H^2O + C^2H^2,$$

Berthelot l'a obtenu par synthèse directe, en faisant passer de l'hydrogène pur dans un œuf électrique, où se produisait l'arc voltaïque entre deux électrodes de charbon. Mais la production industrielle n'a été obtenue que récemment, par la double découverte, faite par Moissan, de la formation de carbure de calcium dans un four électrique, lorsque la chaux est calcinée à très haute température avec du charbon, et de la décomposition du carbure de calcium au contact de l'eau avec formation de chaux et d'éthylène.

$$CaO + 3C = CaC^2 + CO$$
$$CaC^2 + 2H^2O = Ca(OH)^2 + C^2H^2.$$

L'acétylène est un gaz incolore, d'odeur assez désagréable; celui qui provient de la décomposition par l'eau du carbure de calcium dégage, en outre, une odeur d'hydrogène phosphoré, due à la décomposition par l'eau du phosphure de calcium contenu dans le carbure.

Le gaz brûle à l'air avec une flamme très éclairante et ordinairement fuligineuse.

Il peut être transformé par la chaleur seule en benzine : $3C^2H^2 = C^6H^6$.

Il est transformé par l'hydrogène naissant en éthylène : $C^2H^2 + H^2 = C^2H^4$.

Il est assez soluble dans l'eau. Il est facilement absorbé par une solution ammoniacale de chlorure cuivreux, avec formation d'un précipité rouge d'acétylure cuivreux : $Cu^2O.C^2H^2$.

Ce gaz est détonant, très oxydable à l'air. Il est décomposé par l'acide chlorhydrique avec dégagement d'acétylène pur (Jungfleisch).

Il est aussi absorbé par l'azotate d'argent en solution ammoniacale avec formation d'un précipité d'acétylure : $Ag^2OC^2H^2$; avec l'azotate d'argent neutre ou acide, il se produit un précipité blanc, dont la composition est représentée par $AgAzO^3C^2Ag^2$ (Chavastelon), qui peut induire en erreur et faire croire à la présence du chlore dans l'examen des composés organiques. L'action prolongée de l'acétylène ou celle de l'ammoniaque à chaud laisse du carbure d'argent C^2Ag^2; ce composé peut se produire aussi, quand on fait agir directement l'acétylène sur une solution ammoniacale d'azotate d'argent.

1 volume d'acétylène exige, pour sa combustion eudiométrique, 2 volumes et demi d'oxygène et donne 2 volumes de gaz carbonique :

$$\underset{4\text{ vol.}}{C^2H^2} + \underset{10\text{ vol.}}{O^5} = \underset{8\text{ vol.}}{2CO^2} + H^2O.$$

La contraction, après détonation et refroidissement, égale une fois et demie le volume de l'acétylène. En absorbant l'acide carbonique par de la potasse, la diminution totale du volume égale trois fois et demie le volume primitif.

Chavastelon a ramené le dosage de l'acétylène à une détermination acidimétrique en faisant réagir le mélange gazeux à étudier sur une solution d'azotate d'argent à 10 pour cent[1]. La réaction se fait dans une éprouvette de Raoult, analogue à la burette de Bunte, décrite tome I, page 924 :

$$C^2H^2 + 3AgAzO^3 = AgAzo^3C^2Ag^2 + 2HAzO^3.$$

L'acide azotique mis en liberté est apprécié à l'aide d'une solution alcaline titrée.

1. *Comptes Rendus*, t. CXXV, p. 245.

CARBURES D'HYDROGÈNE LIQUIDES

PÉTROLES

Les pétroles sont des hydrocarbures liquides rappelant les produits bruts de la première distillation des schistes bitumineux. Ils donnent eux-mêmes par distillation des liquides plus ou moins colorés et plus ou moins légers et volatils, dont la densité varie de 0,65 à 0,87 et la température de distillation de 50° à 350°.

ÉTAT NATUREL

On les rencontre dans le sol à l'état de nappes liquides reposant souvent sur l'eau, avec ramifications et accumulations dans des fissures de terrain ordinairement orientées comme les voisines chaînes de montagnes.

Ils appartiennent d'ailleurs à des horizons géologiques très divers : étages silurien et dévonien (Kentucky, Virginie, Pensylvanie, Canada, Californie ; étage inférieur du carbonifère (Ohio) ; base du muschelkalk dans le Hanovre ; néocomien (Seyssel, et Prado dans l'Ain) ; base de l'éocène en Galicie, en Roumanie, dans le Caucase (Bakou) ; base du miocène dans les provinces de Parme et de Modène, en Alsace (Pechelbronn), dans le Puy-de-Dôme et l'Hérault ; base du pliocène en Piémont.

Le pétrole se trouvant dans des formations très diverses, sans trace d'organisation végétale, sans résidu de charbon, sans apparence de métamorphisme des roches qui le contiennent. ne paraît pas pouvoir être d'origine organique, en général. L'alignement évident de ses sources, suivant des lignes droites ou faiblement brisées, notamment en Pensylvanie et dans la région comprise entre la mer Noire et la mer Caspienne, parallèlement aux chaînes des Alleghanys et du Caucase, a fait émettre l'hypothèse d'une origine plutonienne. Mendeleef admet la formation des hydrocarbures par l'action de l'eau, aidée peut-être par CO^2, SiO^2 et des sels divers, sur des carbures métalliques,

qui peuvent exister dans l'intérieur du globe. Il y aurait eu dans ces conditions, production d'hydrocarbures et notamment de carbures riches en hydrogène comme le pétrole. Cette opinion est d'accord avec les travaux de Cloëz et de Moissan, qui ont montré expérimentalement la réaction de l'eau sur différents carbures métalliques, donnant naissance à des hydrocarbures gazeux et liquides.

Certains auteurs russes et américains considèrent cependant certains pétroles comme d'origine organique; ils l'attribuent à la transformation de matières organiques végétales, parfois même animales, qui se serait opérée au fond des eaux et citent, à l'appui de cette opinion, des gîtes tels que celui de Grozny, au nord-ouest de Bakou, où se rencontrent des masses considérables de débris d'animaux marins.

ESSAIS

La valeur du pétrole dépend, dans une faible mesure, de son odeur et de sa couleur, mais surtout de son rendement en produits utiles, qu'on sépare par distillations fractionnées. Les huiles brutes d'un même district varient peu de composition (Pensylvanie); leurs poids spécifiques sont aussi assez constants. Il y a, au contraire, de grandes différences entre les produits de districts différents, et il n'y a pour eux aucune proportionnalité entre les rendements en matières utiles et les poids spécifiques.

Par exemple, la densité de 0,855 correspond à une huile brute du Caucase de bonne qualité et de bon rendement, tandis qu'un pétrole de Pensylvanie de même densité est de peu de valeur et ne donne que peu d'huile à brûler par le raffinage. Les huiles de Pensylvanie sont beaucoup plus légères.

Le poids spécifique s'apprécie ordinairement à l'aéromètre Baumé ou au densimètre. Les huiles de Pensylvanie ont en général un poids spécifique de 0,820 à 0,782 (40 à 48° Baumé); le pétrole brut de Bakou est ordinairement compris entre 31 et 34° B. ($d = 0,875$ à $0,860$); celui de la Galicie, entre 18 et 58° B. ($d = 0,950$ à $0,750$).

La détermination du poids spécifique ne suffit pas pour apprécier des pétroles inconnus ou d'un district nouveau, à cause des mélanges d'hydrocarbures nombreux et différents qu'ils peuvent contenir.

Il faut recourir aux essais par distillation, en déterminant la quantité qui passe entre certaines limites de température et en prenant la densité de chaque fraction.

Les produits les plus légers, passant depuis le commencement de la distillation jusqu'à la température de 150 ou 160°, sont appelés : *essence*, *éther de pétrole*. Les huiles distillant entre 160 et 270° ou 300° sont nommées : *huile* ou *pétrole à brûler*, *kérosène*, *huile solaire*. Le résidu ou *goudron d'huile brute*, distillé à part jusqu'à production d'épaisses fumées, donne les *huiles à paraffine* et un résidu final d'*asphalte* ou de *coke*.

Les parties légères peuvent elles-mêmes se fractionner en : éther de pétrole, bouillant de 40 à 70° ($d = 0,64 - 0,66$; gazoline, de 70 à 90° ($d = 0,66 - 0,69$) ; benzine à détacher, de 90 à 110° ($d = 0,69 - 0,70$) ; ligroïne, de 110 à 120° ($d = 0,70 - 0,73$) ; essence pour vernis, de 120 à 170° ($d = 0,73 - 0,76$).

Les huiles comprennent : le pétrole à brûler ou photogène, passant entre 170 et 245° ($d = 0,076$ à $0,80$) ; l'huile solaire, entre 245 et 310° ($d = 0,80 - 0,83$), et enfin les huiles de graissage, entre 310 et 350° ($d = 0,83 - 0,87$).

On recherche si le pétrole est mélangé d'huile de schiste ou de tourbe en le mettant en contact avec son volume d'acide sulfurique concentré ; la température ne doit s'élever que de 5° ou 10°. A 5 centimètres cubes de pétrole, on ajoute 2 centimètres cubes d'ammoniaque, quelques gouttes d'azotate d'argent, et l'on enflamme sur une soucoupe. Le liquide ne doit pas noircir, ce qui se produirait en présence de soufre provenant de schistes bitumineux ou d'huiles de goudron renfermant des produits sulfurés (sulfure de carbone, thiophène).

L'essai des pétroles comporte également la détermination de leur point d'inflammabilité. L'appareil usité en France est celui de Garnier ; en Allemagne et en Angleterre, on se sert de

l'appareil Abel. Nous ne les décrirons pas, ce mode d'essai n'ayant aucun rapport avec les opérations d'analyse chimique.

Pour reconnaître l'acide sulfurique, que contiennent parfois les pétroles mal raffinés, on agite l'huile avec une solution étendue de carbonate de sodium pur. Après séparation des deux liquides, on acidule par l'acide chlorhydrique et on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum.

L'analyse élémentaire des pétroles sera décrite au chapitre des combustibles.

COMPOSITION DE DIVERS PÉTROLES

	HUILE LOURDE de Virginie	HUILE LÉGÈRE de Pensylvanie	PÉTROLE de Java	PÉTROLE de Galicie	PÉTROLE de Chine	HUILE DU CAUCASE
Huile volatile à 100°.	1,0	4,3	1,0	2,1	»	»
— à 140°.	1,3	16,0	33,0	8,7	1,0	2,7
— à 180°.	12,0	28,7	7,7	14,3	20,0	13,3
— à 200°.	»	31,0	15,0	21,7	35,0	»
— à 220°.	»	»	22,3	25,3	45,0	19,0
— à 260°.	»	»	30,0	33,0	70,0	29,3
— à 280°.	»	»	»	»	»	36,0
Densité à 0°.....	0,873	0,816	0,923	0,870	0,680	0,884

GOUDRONS

Les goudrons sont des liquides plus ou moins colorés, généralement noirs, visqueux ou huileux, à odeur forte et aromatique, provenant de la distillation de divers combustibles. Leur composition est fort complexe et dépend non seulement de celle du combustible distillé, mais encore de la façon dont cette distillation a été conduite (rapidité, température). Ce sont des mélanges de divers carbures produits par la distillation sèche des matières organiques et l'action prolongée de la température rouge sur les gaz ainsi obtenus.

ESSAIS

Le goudron est essayé par distillation fractionnée ; il est bon d'opérer sur 200 grammes au moins (et, s'il est possible, sur plusieurs kilogrammes), dans une cornue suffisamment grande.

La présence d'eaux ammoniacales constitue une difficulté, à cause des soubresauts qu'elles peuvent occasionner dans la distillation. On évite ce danger en laissant reposer pendant plusieurs jours le goudron dans un vase ou une grande éprouvette à pied, où l'on peut mesurer les volumes. Il faut depuis trois jusqu'à dix et quinze jours de repos, suivant la nature des goudrons. L'eau se rassemble au fond et peut être mesurée ; on distille seulement la partie surnageante. On obtient successivement :

1° Une petite quantité d'*eau;*

2° Des *huiles de goudron*, dont une petite partie entraînée avec l'eau;

3° De la *paraffine* brute, qu'on recueille, jusqu'à ce qu'il se produise des vapeurs épaisses d'un brun jaunâtre, annonçant un commencement de décomposition (les huiles et la paraffine brute doivent constituer, à peu près par moitié, les 95 centièmes du poids du goudron);

4° Un *produit visqueux*, qui rentre dans la distillation avec le goudron dans les usines;

5° Du *coke*, dont la proportion ne doit jamais s'élever au-dessus de 4 0/0.

La perte à la distillation est considérée comme formée par les gaz.

La distillation se fait quelquefois sur 7 ou 8 litres dans une cornue de fonte de 15 litres de capacité.

On détermine, au cours de l'opération, le *point de solidification* des *huiles;* on y dose la *créosote*, en agitant avec une lessive de soude et mesurant le volume restant d'huiles surnageantes ; on détermine leur *poids spécifique*, en recueillant les huiles en trois parties et vérifiant à l'aréomètre :

Huiles légères jusqu'à $d = 0,850$;

Huile verte (*green oil*), jusqu'à solidification du produit distillé;

Paraffine brute;

Les huiles légères elles-mêmes sont rectifiées et donnent trois parties : *benzine* ou *photogène : d* = 0,760 à 0,800; *Huile solaire : d* = 0,810 à 0,830; *Huile jaune : d* = 0,840 à 0,860;

La *paraffine* doit être blanche, transparente, cristalline, inodore, être sèche au toucher et rendre un son clair au choc.

La valeur commerciale est plus grande à mesure que le *point de fusion* est plus élevé, et c'est spécialement ce caractère que l'on cherche à vérifier.

Les huiles lourdes sont employées comme matières lubrifiantes et comme huiles à gaz; le résidu charbonneux des cornues est utilisé comme combustible.

CARBURES D'HYDROGÈNE SOLIDES

OZOCÉRITE

L'*ozocérite* ou *cire minérale* (Erdwachs), appelée aussi *paraffine naturelle*, qu'on exploite en Galicie (notamment auprès de Boryslaw), en Moldavie, et que l'on connaît aussi dans le Caucase, se trouve dans des fentes du sol, dont l'épaisseur peut aller de quelques pouces jusqu'à 1 mètre (rarement), à un niveau supérieur aux gîtes de pétrole, accompagnée de soufre et de gypse. On peut la supposer produite par une sorte d'oxydation et de condensation du pétrole. Elle est amorphe, d'un brun verdâtre par réflexion, rouge par transparence; elle se laisse couper aisément et même pétrir entre les doigts, quand elle a été légèrement chauffée. Elle fond entre 50 et 80° et se dissout entièrement dans la térébenthine et le pétrole. Blanchie par l'acide sulfurique fumant, la lessive de soude et le noir d'os ou de prussiate, elle fournit une cire blanche ou jaune, la *cérésine*, qui fond à peu près comme la cire d'abeilles; on préfère celle dont le point de fusion est le plus élevé.

On essaie l'ozocérite en déterminant son *point de fusion* (les variétés les plus recherchées entrant en fusion entre 60 et 70°), sa *pureté* et son *rendement*.

Pour la détermination du point de fusion, on fait adhérer un fragment d'ozocérite O (*fig.* 45) à une baguette de verre pliée, que l'on plonge ensuite dans un gobelet de verre rempli d'eau à côté d'un thermomètre. Élevant graduellement la température, on note l'indication thermométrique au moment où l'ozocérite se détache de la baguette pour venir flotter à la surface de l'eau.

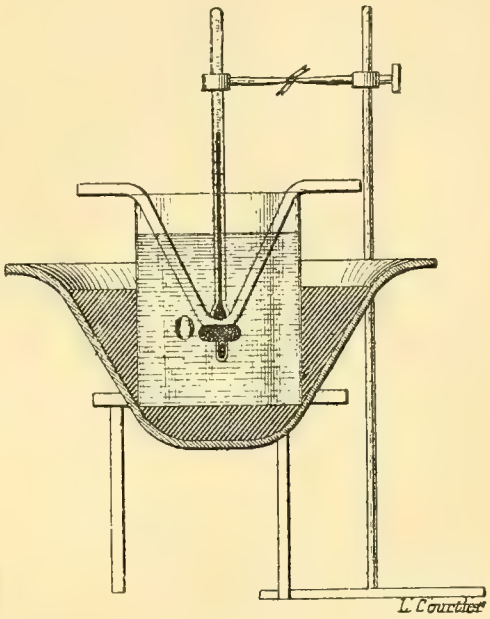

Fig. 45.

La proportion d'eau se fixe approximativement en chauffant jusqu'à 120° un fragment d'ozocérite d'environ 20 grammes, placé dans une petite cornue de verre que l'on met en relation avec un récipient taré bien refroidi. Une faible quantité d'huile distille souvent avec l'eau ; la quantité totale d'eau et d'huile ne doit pas dépasser 5 0/0.

Les matières terreuses sont recueillies sur filtre taré, après dissolution de l'ozocérite dans la benzine.

Le rendement de l'ozocérite est déterminé par distillation dans le vide ou par entraînement dans un courant de vapeur d'eau; il doit correspondre à environ 60 0/0 de paraffine et 35 0/0 d'huile.

CÉRÉSINE

La cérésine s'apprécie à sa couleur variant du jaune au blanc et son point de fusion (60 à 65°), que l'on constate dans un bain-marie à l'aide d'un thermomètre immergé à côté de l'essai, comme pour l'ozocérite (*fig.* 45). On reconnaît les falsifications, qui se font le plus souvent avec une résine peu

chère, telle que la résine de pin, en saponifiant celle-ci et, pour cela, pesant 2 grammes de matière, chauffant à l'ébullition dans 5 centimètres cubes de solution alcoolique de soude caustique à 25 0/0, puis avec 100 centimètres cubes d'eau jusqu'à expulsion de la plus grande quantité de l'alcool, attendant que la cérésine soit solidifiée, puis décantant et chauffant de nouveau avec de l'eau, etc., jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de savon alcalin dissous. On peut constater celui-ci qualitativement en ajoutant de l'acide chlorhydrique qui précipite la résine. Le résidu est chauffé entre 100 et 110°, pour expulser l'eau, et pesé. La perte de poids de la cérésine correspond à la résine frauduleusement ajoutée.

ASPHALTE

Le bitume solide ou asphalte est formé de deux sortes de substances différentes. La première est un mélange d'hydrocarbures volatils, désigné sous le nom générique de *pétrolène* C^nH^{2n}. La seconde, qui ne peut être distillée, se rapproche, comme composition, de la formule $C^{26}H^{36}O^2$ (H. Endemann); on la désigne sous le nom d'*asphaltène*. Cette dernière substance est d'ailleurs susceptible de s'oxyder à l'air libre sous l'influence de la chaleur en produisant de l'acide asphaltique $C^{26}H^{26}O^4$.

Il a été proposé bien des méthodes pour l'analyse des asphaltes; l'une, des plus satisfaisantes, est due à Endemann[1].

On traite par le chloroforme 5 grammes d'asphalte finement pulvérisée. Après vingt-quatre heures de contact, on décante sur filtre taré et on lave à plusieurs reprises avec du chloroforme, pour peser la poudre restante. La solution chloroformique est évaporée dans une capsule tarée; le résidu est pesé après dessiccation à 120°.

Environ 300 milligrammes de ce résidu sont placés dans une nacelle de porcelaine, que l'on chauffe pendant douze heures à 250°, dans un courant de gaz carbonique sec. La perte représente le pétrolène. Le résidu final est formé d'asphaltène et

1. *Journal of the Society of Chemical Industry*, XV, p. 871.

de matières minérales ; ces dernières sont isolées par calcination. On peut, si on le juge convenable, déterminer dans ce résidu le carbone et l'hydrogène par une analyse élémentaire.

ANALYSE DE L'ASPHALTE MEXICAIN D'APRÈS ENDEMANN

Pétrolène	26,51
Asphaltène	70,80
Matières organiques non bitumeuses	2,40
Matières inorganiques	0,29

Stanislas Meunier a proposé de caractériser le bitume naturel par sa dissolution dans la sulfure de carbone (*C. R.*, 1898).

Les *calcaires asphaltiques*, exploités sous le nom d'*asphaltes*, notamment à Seyssel (Ain), Val-de-Travers (Suisse), Ragusa (Italie), sont employés pour la confection des chaussées des grandes villes. Mélangés de manière à présenter une teneur moyenne de 7 à 8 0/0 en bitume, ils sont réduits dans un concasseur en morceaux gros comme des noix, puis pulvérisés. La poudre asphaltique, chauffée pendant douze heures à la température de 120 à 140°, puis transportée dans des tombereaux couverts, est comprimée ou pilonnée sur le lieu d'emploi, vers 120 ou 130°, et forme alors une couche résistante

La proportion de bitume dans ces calcaires asphaltiques, réduits en poudre, se détermine par dissolution dans le sulfure de carbone et pesée du résidu sec.

SCHISTES BITUMINEUX. — BOGHEAD

Le *boghead* est un combustible très recherché pour la fabrication du gaz, qu'il enrichit en hydrocarbures éclairants ; on l'exploite surtout en Écosse ; il forme quelques couches dans le terrain permien des environs d'Autun (Saône-et-Loire). Le même terrain renferme des *schistes bitumineux*, dont la distillation fournit des *huiles minérales* propres à l'éclairage, connues sous le nom d'*huiles de schistes*, ainsi que de la *paraffine*. On exploite les schistes bitumineux dans le terrain houiller, à Sarrebrück, dans le permien au Mansfeld, dans le jurassique (Doubs) et dans le tertiaire, près de Clermont-Ferrand.

ESSAI

On détermine dans les matières premières :

1° L'*eau*, par dessiccation faite à l'étuve à 100°; le procédé n'est pas rigoureusement exact; car les parties très volatiles sont partiellement distillées.

2° La proportion de *goudron*, qui est distillé dans une cornue en verre pur fusible, de forme allongée (*fig.* 46), afin d'éviter la volatilisation excessive qui se produirait dans une cornue à

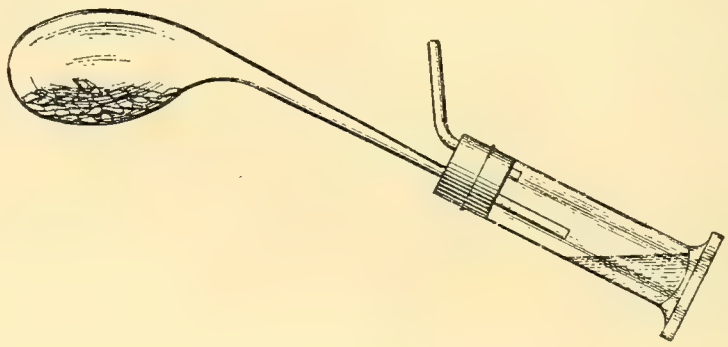

Fig. 46.

dôme élevé et qui diminuerait le rendement en goudron. On introduit 50 grammes de la matière en petits fragments, et on distille, en chauffant lentement sur une lampe à gaz jusqu'à apparition de vapeurs lourdes et épaisses. Le col de la cornue est relié à un récipient refroidi, tel qu'une éprouvette à pied, fermée par un bouchon que traversent le tube d'arrivée et un tube de dégagement, par où sortent les gaz non condensables. En chauffant le col de la cornue, on réunit tout le goudron dans l'éprouvette et on le pèse avec l'eau condensée ; s'ils ne se séparent pas bien, on favorise la séparation en acidifiant l'eau par un peu d'acide sulfurique étendu. On ajoute de l'eau chaude, pour faire monter le goudron au bord de l'éprouvette; on refroidit en plongeant dans l'eau, et on retire alors, à l'aide d'une spatule, tout le goudron solidifié ; on sèche avec du papier buvard, on pèse et, en doublant le poids, on a la proportion de goudron en centièmes. On estime, en général, que cette proportion doit être d'au moins 9 0/0 pour que l'extraction soit profitable.

Le goudron de bonne qualité a une densité de 0,820 à 0,870; elle peut varier entre les limites 0,800 et 0,990. Distillé en petite quantité, le goudron présente ordinairement une densité supérieure de 0,022 à celle du goudron obtenu en grand.

COMBUSTIBLES MINÉRAUX

Tous les combustibles solides utilisés dans l'industrie sont des produits végétaux plus ou moins transformés. Ils sont, en conséquence, formés de carbone uni à des quantités variables d'hydrogène et d'oxygène et souvent à de petites quantités d'azote; le carbone et l'hydrogène se trouvent toujours en proportion beaucoup plus que suffisante pour former, avec l'oxygène contenu, de l'acide carbonique et de l'eau. On y trouve, en outre, quelquefois un peu de soufre et de phosphore, combinés avec les éléments fondamentaux, et souvent des substances étrangères diverses, qui laissent, après la combustion, un résidu fixe désigné sous le nom de *cendres*.

La détermination des éléments qui entrent dans la composition d'un combustible, se fait par la méthode générale d'*analyse élémentaire* des matières organiques (Voir p. 215), sauf quelques détails sur lesquels nous aurons à insister (p. 228). Mais cette analyse a le défaut d'exiger beaucoup de soin et de temps.

On la remplace le plus ordinairement par des opérations très simples, qui constituent une sorte d'*analyse immédiate* et qui donnent une idée assez exacte des propriétés essentielles des combustibles. On les appelle les *essais des combustibles*.

Ces essais sont surtout utiles pour permettre d'apprécier les qualités principales et distinctives des *combustibles minéraux* ou *charbons fossiles*.

I. — Essais préliminaires

Les charbons fossiles présentent des aspects assez semblables pour qu'on puisse aisément les confondre à la vue.

Quelques essais très simples sur de petits fragments permettent de les différencier assez bien[1].

A. On en met un petit morceau dans un tube de verre fermé à un bout et que l'on incline presque horizontalement. On chauffe sur des charbons ou sur la flamme d'un bec Bunsen peu à peu jusqu'à ramollissement du verre. On observe les effets produits sur le charbon et la nature des dégagements qui se produisent.

1° L'*eau* distille toujours la première; elle peut être *acide* ou *ammoniacale*, ce qui indique presque toujours un *lignite* dans le premier cas (dégagement d'acide pyroligneux, comme avec le bois) et une *houille* dans le second (eau ammoniacale); on constate la réaction par l'essai avec un fragment de papier de tournesol bleu et par un papier de tournesol rouge ou par le papier de curcuma.

2° Ensuite se fait la distillation des *huiles* et des *bitumes* ou *goudrons*. Lorsqu'on a chauffé jusqu'au rouge, on casse le tube pour examiner l'*aspect du charbon* restant, qui peut être boursouflé, aggloméré, pulvérulent.

B. On fait une seconde épreuve en chauffant un morceau du combustible à l'air, dans une capsule ou un têt. On observe : s'il *s'enflamme* facilement et comment il *brûle*, s'il se *fendille*, s'il se *ramollit*, s'il *s'agglomère*, s'il se *boursoufle*, s'il brûle avec ou sans *flamme*, si la flamme est *claire* ou *fuligineuse*, s'il répand une *odeur*, enfin quel aspect ont les *cendres* qu'il laisse.

C. Une troisième épreuve consiste à réduire un peu du charbon en poudre très fine, que l'on fait bouillir avec une dissolution étendue de potasse. On observe s'il y a dissolution partielle et coloration brune plus ou moins marquée; cette coloration paraît due à l'ulmine ou acide ulmique, qui se dissout dans l'alcali. Cette coloration se produit avec des tourbes, avec différentes espèces de lignites et aussi avec les houilles oxydées (Mahler et Goutal).

1. Berthier, *Essais par la voie sèche*, t. I, p. 215.

II. — Analyse immédiate. — Essais usuels

On comprend sous ce nom :

La dessiccation, la distillation, la carbonisation, l'incinération.

A. Dessiccation ou détermination de l'humidité.

Les combustibles minéraux peuvent contenir une quantité très variable d'eau, soit en raison de leur nature même, soit à cause des circonstances extérieures, telles que l'état hygrométrique de l'air ou même les pluies auxquelles ils ont pu être exposés. Laissés quelque temps à l'air, dans un lieu sec, ils perdent l'excès d'humidité qu'ils avaient reçu de l'atmosphère.

Les *houilles* ne donnent, en général, que de 0,5 à 2 ou 3 0/0 d'eau hygroscopique, quand elles ont été séchées à l'air. Certaines houilles flambantes peuvent en contenir jusqu'à 10 0/0. La dessiccation complète exige quelques précautions. En général, elle ne doit pas être faite au-dessus de 110°, à cause des pertes qui pourraient se produire par suite de dégagement de matières volatiles; d'autre part le chauffage, s'il se prolongeait trop longtemps, pourrait déterminer un accroissement graduel du poids de la houille, conséquence d'une absorption lente d'oxygène, comme l'ont montré les observations anciennes de Commines de Marsilly et, plus récemment, celles de Mahler et Goutal[1]. Cet effet peut se produire d'une façon très sensible, même à 120° seulement ; une houille grasse de Commentry a pu gagner 10 0/0 de son poids en huit jours.

Il convient donc de ne pas dépasser la température de 105°, en chauffant dans un petit tube taré 2 ou 3 grammes de houille pulvérisée; on s'arrête, quand le poids a cessé de diminuer, ce qui peut exiger trois heures. Avec certaines qualités de houille, il faut, pour des analyses exactes, enlever l'humidité à la température ordinaire dans une atmosphère raréfiée par

1. *Bull. de la Soc. d'Encour. à l'Ind. nat.*, 1892.

la trompe et desséchée par l'acide sulfurique, ce qui exige parfois huit ou dix jours. La matière est placée entre deux verres de montre pour être à l'abri de l'humidité pendant la pesée.

Les *lignites* et les *tourbes* exigent un temps plus long, au moins cinq ou six heures à 105° et bien davantage à 100°, pour que deux pesées successives soient concordantes. Ils peuvent renfermer jusqu'à 10 et 20 0/0 d'humidité, qui ne disparaît que lentement à une température voisine de 100°.

Le *coke* change peu de poids avec l'état hygroscopique de l'air; mais il retient parfois, lorsqu'il est en tas, une certaine quantité d'eau après son extinction; cette eau s'évapore au contact de l'air et peut, en conséquence, se trouver en proportions différentes lors de l'expédition et lors de la réception d'un chargement de coke. Pour la détermination de l'humidité, les échantillons doivent donc être, aussitôt après le prélèvement, enfermés dans des flacons bouchés à l'émeri; le dosage se fait, à cause du peu d'homogénéité, sur une prise d'essai moyenne de 100 à 200 grammes de coke, en fragments gros comme des noisettes, dont on prend le poids dans une capsule de porcelaine tarée et qu'on pèse de nouveau, après avoir chauffé au bain de sable vers 180 à 200°; le coke, ne renfermant pas de matières volatiles autres que l'eau, peut être chauffé à cette température sans aucun inconvénient.

B. — **Distillation.**

Les houilles, soumises à l'action de la chaleur dans un vase clos, une cornue, par exemple, donnent des gaz combustibles, de l'eau ordinairement ammoniacale, et des liquides bitumineux ou goudrons; elles laissent, au rouge très vif, un résidu charbonneux généralement plus ou moins aggloméré (*coke*).

Certaines variétés de houille, voisines des *anthracites*, restent en fragments ou en poudre et conservent à peu près leur volume, sans se ramollir. Mais la plupart, au contraire, éprouvent une sorte de demi-fusion ou du moins de ramollissement, en même temps qu'elles se décomposent; elles augmentent de volume d'une façon souvent très notable, circons-

tance dont il faut tenir compte en employant des vases dont la houille ne doit remplir qu'une partie; elles laissent un coke tantôt simplement aggloméré ou fritté, tantôt plus ou moins boursouflé.

On appelle houilles *maigres*, celles qui dégagent peu de matières volatiles et ne se frittent pas; *houilles grasses*, celles qui se ramollissent ou se boursouflent en dégageant des produits volatils ordinairement assez bitumineux; *houilles sèches*, celles qui, sans s'agglomérer sous l'action de la chaleur et tout en donnant un coke pulvérulent, donnent à la distillation peu de bitume, mais beaucoup d'eau, et formeront ainsi une transition aux *lignites*.

L'essai de *distillation* proprement dit, avec détermination des proportions de résidu, de goudron, d'eau ammoniacale et de gaz, et examen de la qualité du gaz, ne se fait guère que pour les houilles destinées à la fabrication du gaz d'éclairage, qui dégagent en général, 30 à 45 0/0 de matières volatiles.

Pour se placer le plus possible dans les conditions de distillation industrielle, on introduira de 500 à 600 grammes de houille dans une cornue en terre réfractaire que l'on disposera dans un four Perrot. La cornue sera pourvue d'un flacon à condensation refroidi, destiné à recevoir les goudrons et l'eau ammoniacale, suivi lui-même d'une cloche graduée constituant un véritable gazomètre, placée sur une cuve à eau ou à mercure. Dès le début de l'opération, la température doit être poussée rapidement jusqu'au rouge sombre, que l'on dépasse à peine. La distillation dure une demi-heure environ. On pèse le coke formé, les goudrons et l'eau condensés, et l'on mesure le volume de gaz dégagé.

On peut encore soumettre le goudron à une distillation fractionnée et le gaz à une analyse plus ou moins complète (Tome I, p. 935), en faisant abstraction toutefois de l'air primitivement contenu dans l'appareil. Les résultats ainsi obtenus ne peuvent être utilisés qu'avec beaucoup de prudence, car ils dépendent en partie de la façon dont la distillation

a été conduite ; 500 grammes d'une même houille pourront fournir, par exemple, depuis 100 jusqu'à 150 litres de gaz et 45 ou 25 grammes de goudron, suivant que l'on atteint le rouge sombre seulement ou le rouge vif ; et non seulement la quantité, mais encore la qualité des produits obtenus varie avec le température.

Pour les charbons à gaz au lieu de faire une distillation, on préfère souvent fixer la composition élémentaire par une analyse organique soignée.

C. — **Calcination ou carbonisation.**

C'est par cette opération qu'on détermine le *rendement en coke* et en *matières volatiles* d'une houille, le mot de *coke* s'appliquant ici non seulement au produit solide fourni par les houilles plus ou moins collantes, mais aussi au résidu peu agrégé ou même pulvérulent, que laissent les charbons qui ne s'agglomèrent pas.

Le résidu ou coke se compose du *charbon fixe*, contenant encore une très faible quantité d'hydrogène et d'oxygène avec une partie assez importante de l'azote de la houille, et des matières étrangères non volatiles, qui restent avec le charbon. Ces dernières seront séparées dans une autre opération, ayant pour effet de faire disparaître le charbon par combustion.

Le rendement en coke s'obtient en calcinant à l'abri de l'air un poids déterminé du combustible à essayer. L'opération se fait dans un creuset fermé, de porcelaine ou de platine, que l'on chauffe soit dans un four de calcination, soit sur un brûleur de Bunsen. La seconde méthode est plus simple, mais aussi plus délicate, soit à cause des rentrées d'air, qui peuvent donner lieu à des pertes, soit à cause de la rapidité plus ou moins grande du chauffage qui peut occasionner des différences notables dans les résultats. On a observé, en effet, qu'en chauffant lentement on peut avoir un rendement en matières volatiles plus élevé que par une calcination rapide ; le rendement industriel est lui-même plus ou moins différent

du rendement à l'essai, suivant la disposition des appareils et les soins apportés à la carbonisation.

La proportion des *matières volatiles* se déduit de la perte de poids du creuset, avant et après la calcination, comparée au poids de la houille sèche. On préfère, en général, opérer sur la houille finement pulvérisée, sans dessiccation préalable ; mais il convient alors de retrancher de la teneur brute en matières volatiles ainsi obtenue la proportion d'humidité trouvée dans le premier essai (*A*).

L'*essai au four de calcination* se fait convenablement sur 5 grammes de combustible grossièrement pulvérisé et placé dans un creuset de porcelaine (ou de platine) assez grand, taré d'avance; le charbon ne doit pas occuper plus du tiers ou du quart de la hauteur, s'il est de nature à se boursouffler beaucoup. (L'échantillon doit être exempt de pyrites, si l'on se sert d'un creuset de platine). Ce premier creuset est introduit dans un creuset de terre, de hauteur double environ, au fond duquel on a mis un peu de charbon de bois concassé, pour servir de support au creuset intérieur. On place des fragments de charbon de bois sans poussière autour et au-dessus du creuset, à la fois pour le caler et pour empêcher toute rentrée d'air oxydant pendant le refroidissement. Le couvercle du creuset de terre ayant été posé, on introduit le tout dans un fourneau de calcination chauffé au rouge très vif; lorsque le creuset est arrivé à cette température, on l'y laisse une demi-heure environ, puis on le retire du feu. On peut faire successivement une série d'opérations semblables sur d'autres creusets.

On laisse refroidir complètement, avant d'ôter le couvercle extérieur; on enlève les morceaux de charbon de bois et on fait tomber la cendre; après avoir essuyé le creuset de porcelaine (ou de platine), on le pèse avec son contenu.

La perte de poids fait connaître directement la proportion de matières volatiles sur 5 grammes. Le poids trouvé, déduc-

1. L. Campredon, *Guide pratique du chimiste métallurgiste.*

tion faite de la tare, représente le poids du coke également rapporté à 5 grammes.

Les *fours à moufle* peuvent être aussi utilisés pour la détermination des matières volatiles. Les creusets sont alors placés par séries de 6 ou 8 dans des boîtes réfractaires, garnies de petits fragments de charbon de bois ; on les introduit dans le moufle porté au rouge vif, et on les y abandonne environ deux heures ou du soir au matin, si on laisse le moufle s'éteindre[1]. Les autres précautions à observer sont analogues à celles que l'on prend avec les fours de calcination.

L'essai sur le Bunsen, ou mieux encore sur le Berzélius à couronne (t. I, *fig.* 111), très fréquemment adopté, se fait dans un creuset de platine de 4 centimètres de hauteur au moins ; on n'y met que 2 grammes du combustible pulvérisé, moins encore pour les houilles, qui se boursouflent beaucoup par la chaleur; le creuset, muni de son couvercle, est posé sur un triangle en terre de pipe ou en fil métallique mince, de façon que le fond soit à 3 centimètres au-dessus de l'orifice du brûleur; celui-ci est surmonté de sa cheminée, et la flamme est réglée à 18 centimètres de hauteur environ. Le chauffage se fait ainsi très rapidement, et on voit assez bien à quel moment il cesse de se produire une flamme entre le creuset et son couvercle. Ce n'est qu'une minute après son entière disparition que l'on éteint le brûleur, sans toucher au creuset et à son couvercle jusqu'à ce qu'ils soient complètement refroidis. On procède alors à la pesée (Procédé Muck)[1].

Quel que soit le procédé que l'on a adopté à raison de convenances spéciales, il est indispensable d'opérer dans des conditions toujours identiques, pour que les résultats soient bien comparables. Il est prudent de faire deux opérations, pour s'assurer qu'il n'y a pas eu de cause d'erreur inaperçue, capable de modifier sensiblement les résultats. Les teneurs trouvées doivent concorder à moins de 2 millièmes.

Après la pesée du résidu ou *coke*, on le détache du creuset ;

1. Post, *Traité complet d'analyse chimique*, traduit par L. Gautier, 1884.

on observe et on note s'il est *aggloméré*, *boursouflé*, *friable*, *pulvérulent*,... Ces qualités ont une réelle importance pour l'utilisation industrielle du combustible lui-même et du coke qu'il peut fournir.

Densité apparente du coke. — La détermination de cette densité apparente présente un certain intérêt pour l'industrie métallurgique. Elle peut être faite à l'aide d'un petit appareil[1] formé d'une éprouvette graduée et d'un piston plongeur en verre. La masse cokifiée extraite du creuset après l'essai est plongée dans du collodion; puis, après avoir rempli d'eau colorée jusqu'au trait *o* l'éprouvette graduée, on y place le fragment de coke desséché; on dispose le piston et on lit le volume indiqué par le niveau supérieur du liquide. Il suffit de diviser le poids du morceau de coke employé par son volume extérieur ainsi obtenu pour obtenir la densité apparente cherchée? Cette densité voisine de l'unité pour les cokes métallurgiques s'abaisse jusqu'à 0,5 pour les cokes de houilles grasses à gaz (Goutal).

Estimation du pouvoir agglutinant des houilles. — L'agglutination des houilles par la calcination et le degré de solidité du coke qu'elles peuvent fournir ont une telle importance industrielle, qu'on fait parfois un essai spécial pour les apprécier et les chiffrer en quelque sorte.

Richters[2] a proposé, dès 1870, et Campredon[3] a étudié, en 1896, un procédé destiné à évaluer le pouvoir agglutinant. Il consiste à mêler 1 gramme de la houille finement pulvérisée et passée au tamis n° 5, avec des proportions variées de sable siliceux sec, passé lui-même au tamis n° 4 et retenu sur le tamis n° 5. Les différents mélanges sont placés dans des creusets fermés, qu'on range dans une boîte réfractaire, remplie de charbon; on introduit celle-ci dans le moufle et on chauffe au rouge vif. Après refroidissement, on observe l'aspect des produits chauffés et on note quel est le poids maxi-

1. Ruelle, constructeur à Paris.
2. *Dingler's polytechnisches Journal.*
3. *Guide du chimiste métallurgiste*, p. 167.

mum de sable, que la houille essayée a pu agglomérer en se carbonisant, de manière à former avec lui une masse encore solide.

Le pouvoir agglutinant des houilles diminue quand elles sont exposées à l'air et subissent une oxydation. Le même effet se produit par une oxydation lente dans les tas de houille exposés à l'air (Fayol) et plus rapidement, dans l'espace de quelques jours ou même de quelques heures, sur la houille chauffée à 100°, surtout dans une atmosphère humide (Mahler et Goutal).

Le poids augmente par fixation d'oxygène, le pouvoir calorifique diminue, ainsi que le pouvoir agglutinant ; les houilles flambantes se rapprochent ainsi des lignites et l'on y retrouve de l'acide ulmique, soluble dans la potasse, qu'il colore en brun.

D. — **Incinération.**

Le but de l'opération est de déterminer la proportion des *cendres*, c'est-à-dire des matières minérales, qui restent après la combustion complète du charbon. L'incinération peut être faite, soit directement sur un poids donné du combustible lui-même, soit sur le coke ou une partie du coke obtenu par la carbonisation.

La combustion complète est facile à obtenir pour les lignites, ainsi que pour la tourbe et le bois. Il faut, au contraire, des précautions très grandes pour les houilles, qui produisent fréquemment, même lorsqu'elles sont en poudre assez fine, des projections et des pertes, ou une agglomération, qui peut rendre difficile la combustion complète, surtout si l'on opère sur un brûleur Bunsen.

Il convient, dans ce cas, de placer la houille en poudre très fine (de 1 à 2 grammes en général) dans un creuset de platine couvert, où on la chauffe très doucement, de manière à volatiliser les produits gazeux et oxyder doucement le charbon sans agglutiner fortement le résidu. C'est seulement ensuite qu'on découvre le creuset pour opérer la combustion.

L'incinération de la houille peut également se faire dans le

moufle. Quelques chimistes opèrent à température basse, allument le moufle après y avoir placé les capsules contenant les échantillons et poussent le feu peu à peu jusqu'au rouge; l'opération dure alors environ deux heures. D'autres préfèrent aller plus vite et n'introduisent les capsules couvertes dans le moufle, que lorsque celui-ci est déjà au rouge sombre; il faut éviter toute projection et laisser les matières volatiles brûler lentement avant de découvrir et de pousser le feu pour arriver au rouge; l'opération est naturellement plus courte que dans le premier cas.

La première façon d'opérer, outre qu'elle est plus lente, est aussi un peu plus gênante dans les laboratoires, où l'on a beaucoup d'incinérations à faire; mais elle est plus sûre, en ce sens qu'on y est moins exposé à un entraînement de cendres légères, que lorsque les gaz sont dégagés brusquement; on a cependant observé quelquefois un poids de cendres plus fort (de 1 à 2 millièmes) par le second procédé que par le premier sur des charbons pyriteux, ce que l'on attribue à la formation de sulfates en plus grande quantité dans le second cas.

Les cendres obtenues ne sont pas toujours exemptes de charbon; celui-ci se reconnaît souvent lorsqu'on remue les cendres avec un fil de fer ou de platine; on le voit mieux encore en versant dans la capsule un peu d'eau ou d'alcool, qui le fait apparaître en noir et qui, imbibant la cendre et la collant aux parois de la capsule ou du creuset, facilite l'achèvement de l'incinération après évaporation du liquide. On peut ensuite prendre le poids des cendres et les soumettre à un examen qualitatif et même quantitatif, si la proportion des cendres est assez notable et si la question a quelque intérêt.

L'emploi d'un creuset de platine chauffé longtemps sur la flamme a l'inconvénient de donner lieu parfois à un dépôt de charbon et, en même temps, à la formation d'une poussière de platine provenant de l'altération du creuset, qui s'enlève facilement lorsqu'on frotte l'extérieur du vase et peut donner lieu à des erreurs assez graves sur le poids des cendres.

La proportion des cendres de houille est très variable; elle

s'élève pour les charbons industriels, depuis 3 ou 4 0/0 et plus souvent de 5 à 10 0/0 dans les meilleures couches des bassins de Newcastle, du Pays de Galles, d'Anzin et de Saint-Étienne, jusqu'à 10 et 15 0/0 dans les mines du Centre de la France et parfois jusqu'à des chiffres beaucoup plus élevés pour des charbons, qu'il est nécessaire de laver avant de pouvoir les vendre ou les carboniser.

Lorsqu'on sait la proportion de cendres et le rendement en coke, on a, par différence, le *carbone fixe*. On peut, dès lors, dresser le tableau complet de la composition centésimale de la houille non désséchée:

Humidité.....	
Matières volatiles.....	
Carbone fixe.....	
Cendres.....	
TOTAL.....	100.00

En faisant abstraction de l'humidité et des cendres, on a le rendement de la houile supposée pure et desséchée[1] :

Matières volatiles.....	
Carbone fixe.....	
TOTAL.....	100.00

La *nature des cendres* se déduit d'un examen sommaire. On juge aisément, d'après leur couleur, si elles sont particulièrement ferrugineuses; à la loupe ou au microscope, on reconnaît très bien si le résidu est composé de quartz, à aspect vitreux ou d'argile opaque. Une goutte d'acide fait savoir s'il y a de la chaux, provenant de la calcination de calcaire; celui-ci, d'ailleurs, ne se rencontre guère dans les combustibles minéraux, en dehors des lignites.

Lorsque l'emploi que l'on veut faire de la houille et surtout du coke, dans les hauts-fourneaux par exemple, exige que l'on connaisse la composition centésimale en même temps que la

1. Le calcul de ces nombres est très facile à faire : si l'on désigne par V et C les teneurs en matières volatiles et en carbonne fixe de la houille naturelle soumise aux essais, et par V' et C' celles de la même houille supposée exempte de cendres et d'humidité, on aura:

$$V' = \frac{100\ V}{V+C} \qquad C' = \frac{100\ C}{V+C}$$

proportion totale des cendres, on fait l'incinération sur une quantité suffisante et on procède ensuite à l'examen.

Les matières que l'on y rencontre fréquemment sont : la silice libre, l'argile, les silicates de fer, de calcium, de magnésium, les silicates alcalins et alumineux, le peroxyde de fer, les carbonates de calcium et de magnésium, les sulfates de calcium et de fer, les phosphates de calcium, de fer et parfois d'aluminium, les arséniates des mêmes métaux. Le coke lui-même contient des sulfures de fer et de calcium, des phosphures de ces deux métaux avec des phosphates de fer, de calcium et d'aluminium, des arséniures et des arséniates de ces mêmes métaux.

Analyse des cendres. — Elle se fait sur 5 grammes, que l'on attaque au creuset de platine par 20 grammes d'un mélange de carbonates de sodium et de potassium. La masse est reprise par de l'eau chlorhydrique. La solution évaporée laisse un résidu que l'on sèche à 110° et que l'on humecte ensuite d'acide chlorhydrique ; on ajoute enfin 200 centimètres cubes d'eau bouillante, on filtre pour recueillir la silice, le filtrat et les eaux de lavage étant reçus dans une fiole jaugée de 500 centimètres cubes.

L'oxyde de fer et l'alumine sont précipités par l'ammoniaque dans 100 centimètres cubes de solution (correspondant à 1 gramme); ils sont pesés après lavage et calcination. Ils contiennent l'acide phosphorique des cendres.

Le fer seul est dosé, après précipitation de 100 autres centimètres cubes par l'ammoniaque, en dissolvant le précipité dans l'acide sulfurique étendu, réduisant par le zinc et titrant au permanganate.

Le manganèse, précipité avec le fer et l'alumine par addition de brome et d'ammoniaque dans 100 autres centimètres cubes, est redissous dans l'acide chlorhydrique, puis titré par le permanganate, après évaporation, reprise par l'eau et addition d'oxyde de zinc.

La chaux et la magnésie se retrouvent dans le liquide ammoniacal séparé du fer, de l'alumine et du manganèse par la

première opération. On les précipite, la première sous forme d'oxalate, la seconde sous celle de phosphate ammoniaco-magnésien.

L'acide sulfurique est précipité par le chlorure de baryum également dans 100 centimètres cubes[1].

Enfin l'acide phosphorique, précipité avec le fer et l'alumine dans les 100 derniers centimètres cubes, est redissous dans l'acide azotique, précipité à l'état de phosphomolybdate par 40 à 50 centimètres cubes de liqueur molybdique, recueilli et pesé sur filtre taré.

Le dosage des alcalis se fait par l'une des méthodes décrites à l'analyse des silicates.

La composition des cendres permet d'apprécier dans une certaine mesure leur degré de fusibilité, qui dépend surtout : d'une part, des proportions relatives de silice et d'alumine ; d'autre part, du rapport existant entre l'alumine et les autres bases. L'infusibilité augmente avec la proportion d'alumine et décroît jusqu'à une certaine limite, à mesure que la quantité des autres bases augmente.

Nous donnons, d'après E. Prost, la composition et le degré de fusibilité de quelques cendres :

Silice	49,46	50,23	45,24	48,60
Alumine	33,28	29,20	27,42	23,43
Oxyde de fer	5,50	7,62	9,28	14,68
Chaux	2,76	4,16	8,52	3,08
Magnésie	0,78	1,98	2,48	2,88
Alcalis	3,83	»	»	»
Anhydride phosphorique	1,42	0,26	0,30	1,85
— sulfurique	1,50	1,53	3,92	0,96
Température de fusion	1.500°	1.450°	1.350°	1.150°

Les montres fusibles de Seger peuvent être utilisées pour la détermination approximative du point de fusion des cendres. Ce sont de petites pyramides formées de silicates divers, dont les points de fusion diffèrent entre eux d'environ 30°.

On les place à côté d'une pyramide semblable, façonnée

1. Nous reviendrons plus loin (p. 213) sur le dosage du soufre dans les charbons eux-mêmes.

avec les cendres à étudier, sur un petit plateau réfractaire disposé dans un creuset, que l'on introduit dans un four à vent (*fig.* 47). On chauffe d'abord lentement, puis on active le feu

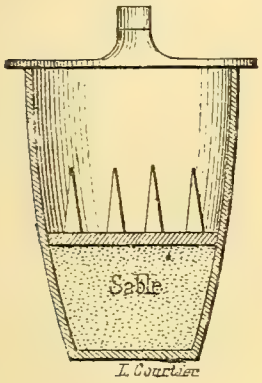

Fig. 47.

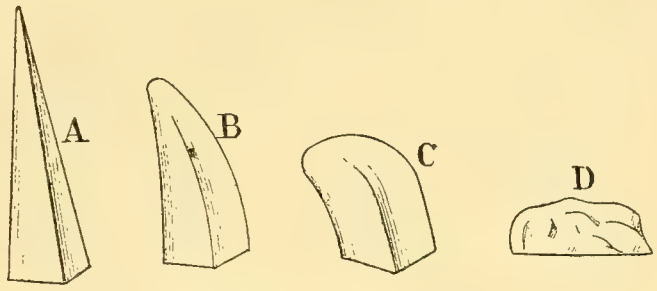

Fig. 48.

en découvrant le creuset de temps en temps, pour saisir autant que possible le moment où la petite pyramide des cendres se ramollit et commence à s'affaisser. Il suffit de retirer le creuset du feu; la température obtenue est fournie par l'observation des montres de Seger; elle correspond au point de fusion du silicate qui a subi un commencement d'affaissement B (*fig.* 48). En tous cas, on peut dire que le point de fusion des cendres sera voisin de celui du silicate qui aura éprouvé une déformation semblable.

III. — Dosage du soufre dans les combustibles

Le soufre existe dans les combustibles minéraux sous différents états :

1° Sulfates alcalino-terreux (ordinairement du gypse);

2° Sulfures métalliques (surtout pyrite de fer);

3° Soufre organique.

Pendant la carbonisation, une partie du soufre se dégage, une autre reste dans le coke.

Dans la combustion, la presque totalité du soufre des deux dernières portions est brûlée, la première reste dans les cendres.

1° **Soufre total.** — Les procédés d'attaque par voie humide ne suffisent pas à produire la dissolution de la totalité du soufre. *Rivot*, *Daguin* et *Beudant* ont employé la potasse et le

chlore, *Lunge* a fait usage d'acide azotique fumant ou d'eau régale. Une grande partie du soufre organique résiste à ces traitements.

L'oxydation par voie sèche fournit de meilleurs résultats.

On a souvent employé le procédé consistant à fondre, avec 1 gramme de houille : $KAzO^3$, 8 grammes ; Na^2CO^3, 4 grammes NaCl, 16 grammes. La masse, reprise par l'eau et l'acide chlorhydrique, fournit une solution que l'on évapore à sec, pour séparer la silice, et dont l'acide sulfurique est précipité par $BaCl^2$.

Blair a recommandé, également pour 1 gramme de houille, un mélange de : Na^2CO^3, 10 grammes ; $KAzO^3$, 6 grammes. La solution provenant de l'action de l'eau sur le résidu est filtrée, acidifiée par HCl, rendue ammoniacale, saturée de gaz carbonique, filtrée pour séparer SiO^2, Al^2O^3 et Fe^2O^3, enfin précipitée par le chlorure de baryum après acidification.

Hempel a proposé le peroxyde de sodium, 3 grammes pour 500 milligrammes de houille. La masse, humectée d'eau, est desséchée lentement, puis calcinée modérément. L'évaporation et la calcination sont répétées après une nouvelle addition de 2 grammes de peroxyde et un peu d'eau. La masse, reprise par l'eau bouillante, fournit une liqueur que l'on traite comme ci-dessus.

Eschka a préconisé, dès 1874[1], l'emploi de la magnésie et des carbonates alcalins desséchés, sans sels oxydants, l'air intervenant pour produire l'oxydation du soufre.

L'opération se conduit de la façon suivante.

On mélange intimement dans un mortier : $1^{gr},200$ de houille finement pulvérisée, $1^{gr},250$ de magnésie, $0^{gr},300$ de carbonate de sodium et $0^{gr},300$ de carbonate de potassium ; on place le tout dans une capsule de platine, on recouvre avec $0^{gr},500$ de magnésie et on chauffe au rouge sombre sur une lampe à alcool à double courant ou sur un bec Bunsen, de manière à ne porter au rouge que le fond du creuset et à laisser toute la masse à l'état pulvérulent. On remue de temps à autre avec un gros

1. *Oesterreichische Zeitschrift*, XXII, p. 111.

fil de platine, pour faciliter l'action de l'air. L'oxydation complète du carbone exige une heure environ.

La masse refroidie est épuisée par l'eau bouillante; on la fait passer dans une fiole jaugée de 120 centimètres cubes, que l'on remplit jusqu'au trait. Après refroidissement, on complète le volume, on agite bien et l'on prélève sans lavage, par filtration, 100 centimètres cubes de liquide clair (correspond à 1 gramme du combustible), que l'on rend acide par addition d'acide chlorhydrique bromé, afin de peroxyder les sulfites, s'il en existe. Après ébullition, on précipite par le chlorure de baryum, on filtre, lave, sèche, calcine et pèse le sulfate de baryum. 100 parties de sulfate correspondent à 13,74 de soufre.

Les résultats sont précis, à condition d'établir une correction pour la petite quantité de soufre presque toujours contenue dans les réactifs employés. On doit faire dans ce but un essai à blanc avec les proportions de réactifs indiquées ci-dessus. La quantité de soufre que l'on trouvera ainsi sera retranchée de celle obtenue dans les essais de houille.

Atkinson a proposé plus récemment[1] une modification du procédé Eschka, consistant à employer simplement 5 grammes de carbonate de sodium pur et sec pour 1 gramme de houille pulvérisée très finement. L'attaque se fait au moufle par chauffage progressif jusqu'au rouge cerise, que l'on maintient environ un quart d'heure. Le reste de l'opération est semblable. Les résultats fournis par cette méthode sont très voisins de ceux que donne le procédé Eschka; mais elle présente l'inconvénient d'exiger beaucoup plus de surveillance pendant l'attaque.

L'obus calorimétrique de *Mahler* (page 240) peut encore servir pour la détermination du soufre des combustibles, dont on brûle 1 gramme dans l'oxygène sous pression de 25 atmosphères. L'obus est rincé avec de l'eau; les liquides sont réunis dans une fiole cylindrique de verre, où l'on fait tomber les cendres restées dans la nacelle. On acidule par HCl, on fait bouillir quelques minutes, on filtre et on précipite par le chlorure de baryum.

1. *Journ. of the chemical Society*, 29 mars 1896.

2° **Soufre des sulfates.** — Faire digérer à 100° un poids déterminé de houille finement pulvérisée avec une quantité égale de carbonate de sodium dissous. Après vingt-quatre heures, filtrer, acidifier par HCl et précipiter par le chlorure de baryum.

3° **Soufre des sulfures métalliques et de la matière organique.** — C'est le soufre à l'état de sulfures minéraux ou organiques qui est le plus nuisible pour les chaudières, parce qu'il brûle sur la grille en donnant naissance à des acides sulfureux et sulfurique.

On brûle 1 gramme de houille par un courant d'oxygène, dans un tube de verre chauffé au rouge. Le soufre transformé en gaz sulfureux est reçu, avec les produits de la combustion, dans un tube à boules garni d'acide chlorhydrique bromé. On porte à l'ébullition et on précipite à l'état de sulfate de baryum après avoir étendu d'eau.

4° **Soufre des sulfates et des sulfures.** — *Th.-M. Drown* traite 1 gramme de houille en poudre fine par 10 centimètres cubes de soude ($d = 1,25$) saturée de brome ; on ajoute de la lessive de soude pour détruire le brome libre, on chauffe dix minutes et l'on acidifie par HCl. Après dix nouvelles minutes de chauffe, on ajoute 20 centimètres cubes de solution alcaline bromée, on acidifie une dernière fois et l'on évapore à sec.

Le résidu est repris par l'eau ; la liqueur filtrée est précipitée par le chlorure de baryum. Suivant l'auteur, le soufre combiné à la matière organique n'est pas attaqué dans ces conditions. On pourrait donc ainsi évaluer le soufre de chaque catégorie de composés par la comparaison des résultats obtenus en 2°, 3° et 4°.

IV. — Dosage du chlore

Le chlore existe dans presque toutes les houilles (0,05 à 0,30 0/0) probablement sous forme de chlorure de sodium. Pour sa détermination, il faut incinérer dans un moufle, à température aussi basse que possible, un mélange formé de 20 grammes de chaux pure et 2 grammes de la houille en poudre fine ; reprendre par l'eau, après refroidissement acidifier par $HAzO^3$,

filtrer, ajouter une petite quantité d'azotate d'argent, faire bouillir, recueillir, laver, sécher et peser le chlorure d'argent formé. Pour 100 de AgCl on a 24,7 de Cl.

V. — Dosage du phosphore

Ce dosage peut se faire dans les cendres, par la méthode indiquée page 209 ; car de nombreuses expériences ont montré que la totalité du phosphore des houilles passe à l'état de phosphate fixe dans l'incinération.

Après avoir fait connaître les procédés d'essai par lesquels on peut se rendre compte de la valeur des combustibles minéraux, en vue des usages auxquels on les destine, et les opérations par lesquelles on peut déterminer les quelques éléments, dont la présence, même en proportions assez faibles, peut influer sur leur emploi industriel, il nous reste à exposer comment on en fait l'analyse élémentaire, c'est-à-dire comment on fixe la proportion des éléments principaux : le carbone, l'hydrogène, et, autant que possible, l'oxygène et l'azote.

Mais, auparavant, il paraît nécessaire de rappeler comment on a fait autrefois et surtout comment on fait aujourd'hui l'analyse élémentaire des matières organiques en général, qui sont formées des mêmes éléments que les combustibles.

ANALYSE ÉLÉMENTAIRE DES MATIÈRES ORGANIQUES

DOSAGE DE L'HYDROGÈNE ET DU CARBONE

Le principe de la méthode suivie pour ce double dosage consiste à soumettre la matière, préalablement desséchée et pesée, à des actions oxydantes qui déterminent la transformation totale de l'hydrogène et du carbone en eau et acide carbonique, puis à prendre les poids de ces deux produits, qui permettront de calculer exactement celui des deux éléments, H et C.

Lavoisier, le premier, a posé les bases de cette méthode d'analyse. Il avait d'abord opéré la combustion dans les cloches reposant sur le mercure et remplies d'oxygène, en concentrant les rayons solaires au moyen d'un *miroir ardent ;* mais ensuite (on en trouve la preuve dans ses *Mémoires* posthumes, publiés en 1865), il imagina aussi et commença à appliquer des procédés presque semblables à ceux qui ont été pratiqués depuis.

Gay-Lussac et *Thénard* obtinrent les premiers résultats exacts sur la composition élémentaire des matières organiques (1810) par un procédé difficile à manier. Il consistait à brûler la substance au moyen de l'oxygène dégagé par du chlorate de potassium pur, exactement pesé. Les gaz de la combustion étaient recueillis sur la cuve à mercure et mesurés en volume. On absorbait l'acide carbonique par la potasse et, en mesurant de nouveau le volume gazeux, on trouvait, d'après sa diminution, l'acide carbonique et, par conséquent, le carbone. Par différence, et en négligeant l'azote, on connaissait le poids global de l'oxygène et de l'hydrogène de la matière organique ; on trouvait alors, d'après la perte de poids du chlorate de potassium, l'oxygène qu'il avait fourni pour bruler l'hydrogène et le carbone. Comme CO^2 et O^2 ont même volume, la contraction éprouvée faisait connaître l'oxygène transformé en eau et, par conséquent, l'hydrogène que la matière organique contenait en excès par l'oxygène.

Gay-Lussac proposa plus tard d'employer comme comburant, à la place de $KClO^3$, de l'oxyde de cuivre CuO, celui-ci ayant l'avantage de ne pas perdre de son poids par calcination lorsqu'il est seul, mais pouvant facilement céder de l'oxygène pour brûler la matière organique, à laquelle il a été intimement mêlé. Gay-Lussac recevait l'eau dans un tube desséchant, taré à l'avance, et déterminait CO^2 en l'absorbant par KOH, après avoir mesuré le volume total du gaz dégagé dans une cloche placée sur le mercure.

Liebig modifia cette méthode en remplaçant la mesure de CO^2 en volume par une mesure en poids ; à cet effet, il montra

le moyen d'absorber le gaz carbonique par la potasse dans un tube à boules, qui a gardé son nom, de même qu'on absorbe l'eau dans d'autres tubes par des matières desséchantes.

C'est cette méthode, avec quelques perfectionnements, qu'on emploie toujours maintenant.

Voici comment on procède généralement :

Disposition de l'appareil (*fig.* 48). — AB, *Tube à combustion* de $0^m,50$ à $0^m,60$ de long, en verre de Bohême ou en verre vert, peu fusible, entouré d'un ruban de laiton, qui le protège d'abord contre le feu et le maintient plus tard, quand on approche de la température de fusion. Il est disposé sur une *grille à analyses organiques* G, chauffée au moyen de charbons ou plus généralement au gaz. Il est ouvert à un bout, étiré et fermé à l'autre.

A la suite se trouve un tube en U contenant de la pierre ponce imbibée d'*acide sulfurique* concentré, quelquefois précédé d'une petite boule où se condense la majeure partie de l'eau. Toute l'humidité du gaz est retenue dans le tube.

Un caoutchouc réunit le tube à acide sulfurique à un tube de Liebig contenant de la potasse en dissolution concentrée; à la suite, on dispose un tube en U contenant de la potasse en morceaux (pour retenir CO^2), suivie de ponce sulfurique (pour retenir H^2O); cela est nécessaire parce que le gaz emporterait une petite quantité d'eau de la dissolution alcaline.

Le tube de Liebig a l'avantage d'indiquer la rapidité avec laquelle se fait le passage du gaz; aussi le préfère-t-on à d'autres absorbants, tels que l'hydrate de baryte pulvérulent, qui retiendrait très bien CO^2.

Le tube de Liebig peut être remplacé par un tube de Geissler (*fig.* 49), souvent préféré, ou par un tube de Schlœsing à serpentin presque horizontal (*fig.* 50).

Ces appareils, pesés à l'avance très exactement, en deux groupes, et pesés de nouveau après l'opération, font connaître le poids de H^2O et celui de CO^2 formés par la combustion de la substance organique.

Pour cette combustion, on chauffe la matière parfaitement mélangée avec de l'oxyde de cuivre.

On emploie de l'oxyde noir de cuivre CuO provenant de la

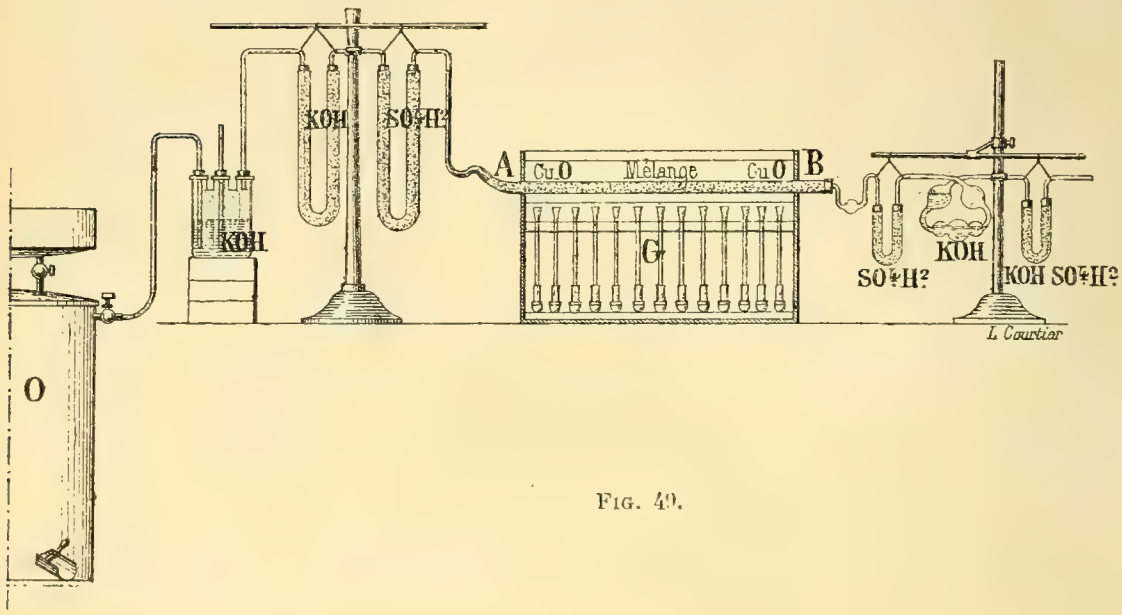

Fig. 49.

décomposition par la chaleur de l'azotate de cuivre, calciné assez fortement pour être exempt de toute matière étrangère et pour

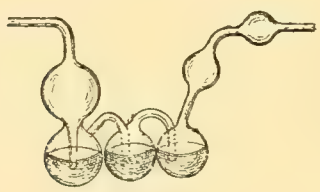

Fig. 49.

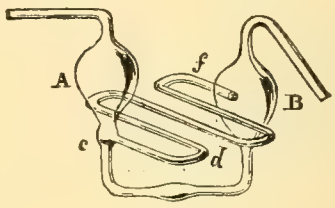

Fig. 50.

n'être pas trop hygrométrique. Cet oxyde est porté longtemps au rouge avant l'opération et enfermé dans un tube ou un matras, qu'on a soin de boucher pour laisser le réactif se refroidir à l'abri de l'air humide. On en met quelques centimètres au fond du tube à combustion bien sec; puis on y verse un mélange intime, fait dans le mortier, de CuO à peine refroidi et de la matière organique pesée d'avance, en lavant le mortier avec un peu de CuO qu'on ajoute par-dessus ; ou bien, comme l'a indiqué Bunsen, on fait le mélange dans le tube même en mettant d'abord CuO, puis la matière et par-dessus un peu de CuO, puis

introduisant une tige en fer bien poli (*fig.* 51), tournée en spirale à laquelle on donne successivement un mouvement longitudinal et un mouvement de rotation. On obtient ainsi rapidement un mélange très complet. Il est commode de se servir, pour l'introduction de la substance, d'un petit tube fermé qu'on pèse avant et après l'avoir vidé dans le tube à combustion; on opère alors le mélange avec le fil de fer en tire-bouchon. On achève de remplir le tube de CuO encore chaud, on le frappe doucement sur la table en le maintenant horizontalement, pour tasser un peu et faire un petit canal vide à la partie supérieure; on l'entoure d'une bande de clinquant, puis on le dispose sur la grille et on adapte les tubes pesés pour l'absorption de H^2O et CO^2. Il est avantageux de remplacer l'oxyde de cuivre en poudre fine placé aux deux extrémités du tube par de petits fragments de fil de cuivre oxydé, qui permettent mieux la circulation des gaz.

Fig. 51.

On chauffe d'abord la partie du tube la plus voisine de l'extrémité ouverte; quand CuO est rouge sur 2 ou 3 centimètres de longueur, on commence à décomposer la matière et on fait avancer graduellement le feu jusqu'à l'extrémité étirée du tube, de manière à rendre la combustion aussi complète que possible.

Dumas et *Stas* ont constaté que très souvent on ne pouvait pas obtenir la combustion entière et qu'il était nécessaire de la terminer dans un *courant d'oxygène* pur, pour brûler les dernières traces. Suivant leur conseil, on fait arriver l'oxygène, quand il ne passe plus de bulles gazeuses à travers le tube de Liebig.

Rarement l'oxygène est fourni par du chlorate de potassium sec, placé au fond du tube ou dans une petite cornue; on l'évite parce qu'il serait difficile, à moins d'une surveillance continue, d'obtenir un dégagement bien régulier d'oxygène et aussi parce qu'on doit redouter le dégagement d'un peu de

chlore, qui produirait du chlorure de cuivre volatil se condensant dans le tube à *eau*. Ordinairement on se sert d'oxygène fourni par un gazomètre, qui donne un courant très régulier, facile à activer ou à modérer. On a soin de le dessécher et de le purifier complètement de CO^2 au moyen d'un flacon laveur à potasse et de deux grands tubes en U contenant, l'un de la potasse en morceaux, l'autre de la ponce sulfurique.

Un tuyau de caoutchouc réunit ces tubes au tube à combustion. Quand il est solidement fixé, on brise à travers le caoutchouc la pointe effilée de ce dernier et on fait passer avec la rapidité convenable l'oxygène, qui achève de brûler tout le carbone.

Quand l'oxygène a réoxydé tout le cuivre réduit et que la combustion est certainement terminée, on aspire de l'air sec et pur à travers les tubes tarés, pour pouvoir les peser pleins d'air et non d'oxygène, c'est-à-dire dans les mêmes conditions qu'au début. L'oxygène qui les remplissait donnerait une légère surcharge.

L'augmentation de poids des tubes à eau, d'une part, et des tubes à acide carbonique, de l'autre, permet de calculer exactement l'*hydrogène* (= 1/9 ou 11,11 0/0 du poids de l'eau) et le *carbone* (= 3/11 ou 27,27 0/0 du poids de CO^2).

Lorsque la matière à analyser est *azotée*, on doit craindre que la combustion par l'oxyde de cuivre donne des combinaisons oxygénées de l'azote, qui pourraient être absorbées par H^2SO^4 et ensuite, sous l'action de l'oxygène, dégager des vapeurs nitreuses ; celles-ci seraient alors absorbées par KOH, ce qui fausserait les dosages. Il faut alors avoir soin d'employer un tube à combustion plus long et achever de le remplir avec une colonne de $0^m,30$ environ de copeaux de cuivre ou à l'aide d'une toile de cuivre en forme de rouleau. Au rouge, le cuivre métallique détruit tous les composés nitreux.

Si la matière contenait *S*, *Cl*, *Br*, on emploierait, au lieu d'oxyde de cuivre, du *chromate de plomb* fondu et pulvérisé, qui cède de même de l'oxygène aux matières organiques et qui

a l'avantage de s'emparer de SO^2, du Cl ou du Br; une bonne disposition consiste à employer de l'asbeste imprégné de chromate de plomb. L'azote, le soufre, le chlore seront d'ailleurs recherchés à part; mais il importe qu'ils ne faussent pas cette première partie de l'analyse.

Si la matière contient des *alcalis*, de la chaux, de la baryte, la combustion par CuO laisserait des *carbonates* en proportion non déterminée. Pour éviter cette cause d'erreur, on mélange la matière avec de l'anhydride borique, du chromate de plomb ou du bichromate de potassium, qui décomposent les carbonates formés.

Quand il s'agit de *matières liquides ou volatiles*, on ne peut pas les mélanger d'avance avec l'oxyde de cuivre ; on en remplit un petit tube ouvert à un bout, ou une ampoule de verre fermée d'un côté et effilée à l'autre extrémité, qu'on laisse ouverte ou qu'on ferme à la lampe.

On pèse l'ampoule ; l'ayant tarée à l'avance, on sait exactement le poids de liquide sur lequel on opère. Si l'ampoule est fermée, le verre doit en être très mince, de manière à se briser par la seule dilatation du liquide. On l'introduit à la suite d'une certaine quantité de CuO. On achève de remplir le tube d'oxyde de cuivre, comme précédemment.

Lorsqu'on veut connaître le poids des *cendres*, comme pour les végétaux ou les *combustibles minéraux*, on place la matière dans une nacelle en platine ou en porcelaine à la partie antérieure du tube, rempli ensuite de tournure grillée, puis de CuO en poudre, et on détermine la combustion par un courant d'oxygène sec et pur venant d'un gazomètre. On peut ensuite peser les cendres (Commines de Marsilly).

Cloëz[1] a décrit un procédé de dosage du carbone et de l'hydrogène, qui convient aux substances solides, liquides, fixes ou volatiles, et qui diffère du précédent principalement par l'emploi d'un *tube en fer forgé* (*fig.* 52) au lieu du tube à com-

1. *Ann. de Phys. et de Chimie*, t LXVIII, p. 394.

bustion en verre, ce qui permet de garder l'appareil tout monté pour une nombreuse série d'analyses (scientifiques ou industrielles). Cloëz emploie, au lieu d'oxygène, de l'*air purifié*.

Le tube en fer a 20 à 22 millimètres de diamètre et 115 centimètres de longueur, dont 10 centimètres environ sortent du fourneau de chaque côté. Le tube a été préalable-

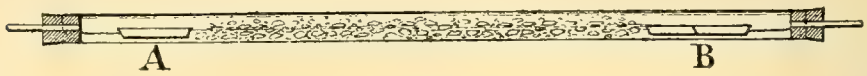

Fig. 52.

ment oxydé à l'intérieur, en chauffant au rouge vif et faisant passer un courant de vapeur d'eau. On introduit au milieu une longue colonne d'oxyde de cuivre en poudre, que l'on maintient par des rubans de cuivre tournés en spirale et oxydés à la surface. Des deux côtés on place des nacelles de 20 à 30 centimètres de longueur, en forte tôle de fer, que l'on peut retirer à volonté au moyen de fils de fer rivés à leur extrémité.

Les appareils à absorption sont les mêmes que dans le dispositif précédent :

Tube en U avec ponce imbibée d'acide sulfurique.

Tube à dissolution et tube en U à fragments de potasse.

L'air employé à la combustion a été purifié et desséché par une lessive de potasse étendue, puis par de la pierre ponce imbibée de H^2SO^4 concentré, placée dans une éprouvette à pied, et enfin dans deux tubes horizontaux contenant $CaCl^2$ et KOH.

Pour une opération ordinaire on remplit les deux nacelles A et B de CuO en grains calcinés, on chauffe le tube et on fait passer un courant d'air lent pendant dix minutes.

On retire la nacelle A, qu'on laisse refroidir dans un tube de fer fermé. On enlève avec une petite pelle une partie de l'oxyde de cuivre, que l'on remplace par la matière à analyser, on remet CuO par-dessus et on replace la nacelle dans le tube; on ferme et on relie le tube aux appareils à absorption, puis on fait passer le courant d'air lentement de A en B, en réglant la rapidité d'après l'inspection des tubes à potasse

disposés en avant et en arrière. Quand la combustion est terminée, on pèse les appareils d'absorption. On fait passer un courant d'air rapide pour réoxyder le cuivre réduit et pouvoir procéder à une nouvelle opération.

On remplace CuO de la nacelle B par de la tournure de *cuivre*, si la matière est azotée.

Si elle contient S, Br, I ou Cl, on remplace CuO dans la nacelle A par du *chromate de plomb* et dans la nacelle B par de la *litharge* bien sèche et du chromate de plomb, et on ne chauffe qu'au rouge naissant pour ne pas fondre la litharge.

Lorsqu'on veut recueillir les *cendres minérales* de la substance organique, on la place sur une feuille de platine à bords redressés, qu'on pousse contre la couche d'oxyde de cuivre, occupant le milieu du tube. On distille d'abord lentement, puis on brûle le résidu de charbon par le courant d'air.

La combustion de charbon graphitoïde (des cornues à gaz par exemple) est plus lente qu'avec l'oxygène, mais donne des résultats aussi exacts.

La conductibilité et la porosité du fer opposent des difficultés sérieuses à cette méthode; on doit craindre l'altération des bouchons trop chauffés, si l'on ne refroidit pas les extrémités du tube, et surtout il est difficile qu'il ne se produise pas des échanges gazeux avec l'atmosphère entourant le tube.

On remarquera que, par les opérations qui précèdent, on ne dose ni l'oxygène, ni l'azote des matières organiques. Lorsqu'elles contiennent ces deux éléments, on n'obtient que leur poids total en retranchant du poids de la substance employée le poids de carbone et celui d'hydrogène. Il faut donc recourir aux procédés spéciaux de dosage de l'azote (p. 425-444) pour connaître le poids de cet élément et calculer l'oxygène par différence.

DÉTERMINATION SIMULTANÉE DU CARBONE, DE L'HYDROGÈNE ET DE L'AZOTE

Plusieurs chimistes ont essayé de réunir en une seule opération les dosages de l'hydrogène, du carbone et de l'azote.

La méthode de Schlœsing est celle qui paraît fournir les meilleurs résultats. Elle est fondée sur la combustion de la matière organique au moyen de l'oxygène et de l'oxyde de cuivre et sur la mesure du volume de l'azote gazeux, après absorption de l'oxygène qui sert à balayer l'appareil. Cette absorption se fait par du cuivre réduit.

Le tube à combustion en verre de Bohême (*fig.* 53) est placé dans l'axe d'une gaine cylindrique en cuivre, avec du sable fin pour garnir l'intervalle et de l'amiante pour séparer le tube des parties métalliques, qui le feraient fondre. Des ouvertures sont ménagées dans le cylindre de métal pour permettre de suivre la marche de l'opération.

D'un côté, le tube de verre est mis en communication avec une éprouvette à dessécher les gaz et plus tard avec une petite cornue C contenant du chlorate de potassium, qui doit être parfaitement sec ainsi que la cornue elle-même.

De l'autre côté, le tube est étiré et un peu incliné vers le bas, pour empêcher l'eau condensée de revenir vers les parties chaudes du tube, qu'elles pourraient faire briser. Il est relié par un petit tube de caoutchouc à une éprouvette E à chlorure de calcium contenant un petit tube de verre bouché pour recevoir la majeure partie de l'eau. Un autre tube de caoutchouc épais, assez long pour qu'on puisse le pincer entre les doigts, sert à réunir ce petit appareil desséchant à un tube de plomb en communication avec une trompe à mercure.

Le tube à combustion reçoit : 1° à la suite d'un tampon d'amiante, une petite nacelle de platine N contenant un poids connu ($0^{gr},9$ à 1 gramme) de carbonate de plomb; 2°, à la suite d'un second tampon d'amiante, la nacelle de platine N′ contenant la matière à analyser, dont on a pris exactement le poids dans un petit tube fermé; 3° plus loin, une colonne B d'oxyde de cuivre de $0^{m},25$ de longueur environ; 4° enfin une autre colonne A de $0^{m},25$ de cuivre métallique oxydé, puis réduit et débarrassé de l'hydrogène occlus (par calcination dans CO^2).

Les trois fenêtres ménagées sur le tube permettent de voir

ce qui se passe dans les nacelles et au commencement de la colonne de cuivre.

On a soin de dessécher parfaitement le tube avant d'introduire les nacelles, en y faisant passer de l'air desséché, aspiré

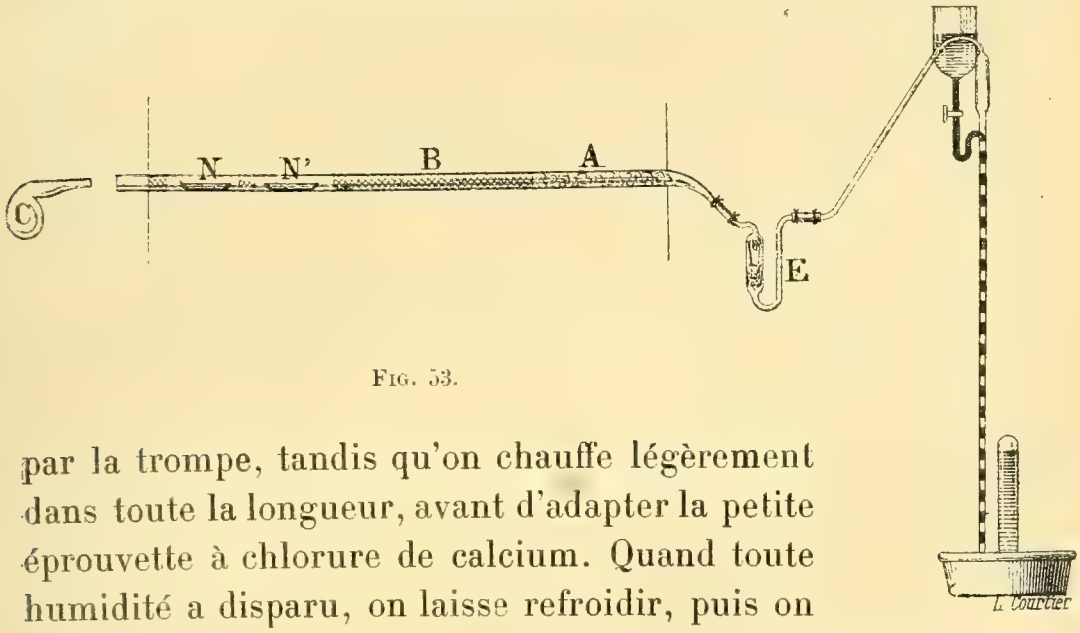

Fig. 53.

par la trompe, tandis qu'on chauffe légèrement dans toute la longueur, avant d'adapter la petite éprouvette à chlorure de calcium. Quand toute humidité a disparu, on laisse refroidir, puis on cesse d'aspirer et on met en place le tube desséchant et les deux nacelles, ainsi que les tampons d'amiante préalablement chauffés au rouge. Le carbonate de plomb a été lui-même desséché, pesé et gardé sec sur le bain de sable jusqu'à son introduction. On adapte la cornue de chlorate de potassium au moyen d'un bon bouchon suiffé.

On commence alors l'analyse en chauffant d'abord le cuivre métallique, faisant le vide et dégageant un peu d'oxygène pour balayer le tube. Au bout de vingt à vingt-cinq minutes, le vide étant fait, on chauffe le carbonate de plomb, qui donne assez de gaz pour ramener la pression à peu près à celle de l'extérieur. On place alors la cloche pour recueillir le gaz.

On chauffe successivement le cuivre métallique, puis l'oxyde de cuivre et, lorsqu'il est au rouge, la nacelle contenant la matière à analyser, en même temps que l'on entretient, en chauffant le chlorate de potassium, un faible courant d'oxygène. Il y a distillation d'abord et ensuite combustion de la matière, qu'on règle par l'arrivée plus ou moins rapide de l'oxygène; pour diminuer l'échauffement du tube, il faut éteindre en partie

les brûleurs sous l'oxyde de cuivre et sous le cuivre métallique. Lorsque celui-ci est atteint par l'oxygène, on aperçoit une lueur, qui ne disparaît que lorsque le tube s'est refroidi. Ce n'est qu'alors, et après quelques minutes, que l'on peut, sans risquer de voir le tube se déformer, faire le vide pour enlever les produits de la combustion. L'oxygène dégagé à l'extrémité du tube est toujours arrêté par le cuivre.

Pour réunir toute l'eau dans l'appareil desséchant, on chauffe l'extrémité froide du tube et le caoutchouc au moyen d'un jet de vapeur.

S'il se dégage trop de gaz pour une seule cloche, on remplace la première par une seconde et même par une troisième, préalablement remplies de mercure, et, pour cela, on interrompt le courant en serrant le caoutchouc entre les doigts.

On mesure le volume du gaz dans la cloche ou dans les cloches après les avoir transportées dans une autre salle et placées à côté d'un thermomètre; on fait les corrections de température et de pression.

Le gaz est formé de CO^2 et Az. On absorbe CO^2 par la potasse à 40° B.; puis on lit le volume du gaz Az après avoir ouvert la cloche sur de l'eau distillée (On constate par l'odorat ou par le sulfate ferreux l'absence de AzO). En pesant le carbonate de plomb, on sait quelle quantité de CO^2 il a abandonnée, et on la retranche du poids total calculé du CO^2 gazeux dont on a mesuré le volume: on calcule donc Az et C.

Le poids du tube desséchant fait connaître la quantité d'eau et, par conséquent, d'hydrogène.

Les *cendres* sont pesées directement dans la nacelle.

La différence entre le poids initial de la substance et la somme des poids de Az, C, H et *cendres*, représente le poids de l'*oxygène*.

Cette méthode et, en général, toutes les méthodes de dosage simultané du carbone, de l'hydrogène et de l'azote sont très délicates et demandent une habileté consommée.

Nous préférons déterminer l'azote dans une opération spéciale, par l'une des méthodes décrites pages 425 et suivantes.

DÉTERMINATION DIRECTE DE L'OXYGÈNE

Un grand nombre de moyens ont été proposés pour l'évaluation directe de l'oxygène dans les matières organiques. Presque tous laissent à désirer, étant fort compliqués et ne fournissant de résultats satisfaisants qu'au prix de grandes précautions. On s'en tient donc presque toujours à un dosage par différence après la détermination de tous les autres corps qui entrent dans la composition de la substance considérée.

Nous exposerons simplement le principe de quelques-uns d'entre eux.

Après avoir brûlé la matière organique par l'oxyde de cuivre seul, *Baumhauer* se servit d'oxygène gazeux pour réoxyder le cuivre réduit. La différence entre l'oxygène contenu dans l'eau et dans le gaz carbonique, qui ont été pesés, et celui employé pour réoxyder le métal réduit, correspondait à l'oxygène de la matière essayée[1]. Plus tard, il remplaça l'oxygène gazeux par un poids connu d'iodate d'argent pur et sec[2]. Les résultats cités par l'auteur sont assez satisfaisants. *Mitscherlich* prétend néanmoins que la réoxydation complète du cuivre est fort difficile; il resterait toujours une certaine quantité de sous-oxyde au centre des morceaux un peu gros.

Stromeyer a proposé de faire l'évaluation du cuivre réduit et du protoxyde de cuivre à l'aide d'un sel ferrique agissant en milieu acide. Le sel ferreux ainsi obtenu est titré par le permanganate. Pour la détermination de l'oxygène contenu dans la substance, on retranche de la somme d'oxygène contenue dans l'eau et l'anhydride carbonique 1 partie d'oxygène pour 9 parties d'oxyde ferreux obtenu. Cette méthode fournit généralement un résultat trop élevé.

Mitscherlich a conseillé successivement :

1° l'emploi d'un courant de chlore transformant l'hydrogène en acide chlorhydrique, tandis que le carbone se dégage à l'état d'anhydride carbonique et d'oxyde de carbone, que l'on dose par les procédés de l'analyse des gaz[3];

1. *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, XC, p. 228.
2. *Zeitschr. f. analyt. Chem*, V, p. 143.
3. *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VI, p. 136.

2° le chlorure double de platine et de potassium seul ou mélangé de chlorure de potassium [1];

3° enfin, le bioxyde de mercure; la détermination du métal réduit sert à fixer la proportion d'oxygène fournie à la substance organique pour sa combustion complète Les analyses citées par l'auteur sont très satisfaisantes[2].

A. Ladenburg emploie l'iodate d'argent et l'acide sulfurique pour réaliser la combustion de la matière en tube fermé sous l'influence de la chaleur[3]. La réaction terminée, on casse la pointe du tube et l'on dégage l'anhydride carbonique par l'action combinée du vide et de la chaleur. On ajoute finalement de l'iodure de potassium et de l'eau, et l'on détermine, à l'aide d'hyposulfite de sodium, l'iode mis en liberté par la réaction de l'acide iodique sur l'acide iodhydrique (tome I, p. 819). On peut alors calculer facilement l'acide iodique non décomposé dans la première opération, sachant que le sixième de l'iode obtenu provient de l'acide iodique, suivant l'équation :

$$I^2O^5 + 10HI = 5H^2O + 12I.$$

On obtient par différence la quantité d'acide iodique qui a été réduit dans la combustion; d'où la quantité d'oxygène employée pour oxyder la matière organique.

J. Maumené s'est servi d'un mélange de litharge et de phosphate de calcium[4]. Pour isoler le plomb réduit, la masse provenant de la combustion est fondue avec le double de son poids de litharge. Le plomb métallique, qui provient de la réduction par la matière organique, est pesé et sert à la détermination de l'oxygène fourni par la litharge.

Dans tous les cas, on termine toujours, comme l'avait fait Baumhaner en comparant l'oxygène fourni à celui contenu dans l'eau et l'acide carbonique produits, pour estimer celui qui contenait la matière organique.

1. *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VII, p. 272.
2. *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XIII, p. 74, et XV, p. 371.
3. *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, CXXXV, p. 1. — *Zeitschr f. anal. Chem.*, IV, p. 192.
4. *Comptes Rendus*, t. LV, p. 432.

ANALYSE ÉLÉMENTAIRE DES COMBUSTIBLES MINÉRAUX

I. Dosage de l'hydrogène et du carbone.

Nous devons indiquer ici, avec détails, les précautions spéciales exigées pour l'analyse élémentaire précise des combustibles minéraux, anthracites, houilles, lignites, pétroles, etc. Pour cela, nous commencerons par décrire l'appareil, qui a été employé dans ce but à l'École des Mines de Paris en 1891, par Mahler et Goutal.

Il comprend (*fig.* 54) :

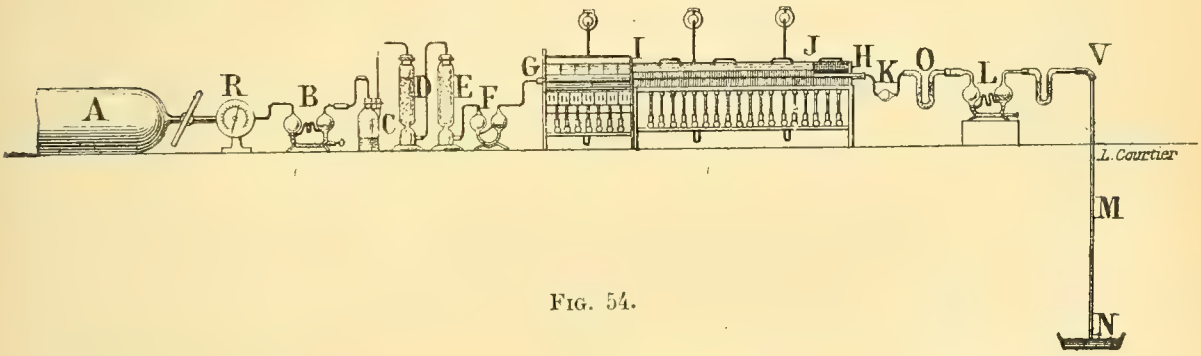

Fig. 54.

1° Un cylindre à oxygène comprimé A, contenant 1.200 litres de gaz sous une pression de 120 atmosphères, muni d'un robinet pointeau et relié à un monorégulateur R ;

2° Un flacon à absorption B de forme spéciale (genre Schlœsing), muni de quatre pieds en verre, pour éviter les supports encombrants, et d'un bouchon à l'émeri, placé à la partie inférieure, pour effectuer le remplissage. Ce flacon est garni d'une solution de potasse à 50 0/0, destinée à retenir les traces de gaz carbonique, que l'oxygène pourrait accidentellement contenir ;

3° Un flacon laveur C à acide sulfurique concentré ;

4° Deux grandes éprouvettes à pied D et E à ponce sulfurique ;

5° Un flacon compte-bulles F à acide sulfurique monohydraté ;

6° Un tube à combustion GH en verre de Bohême d'une longueur de $1^{m},30$ environ, entouré de clinquant de I à J, placé dans une gouttière en fer garnie d'amiante et portée elle-même

par deux grilles à gaz, placées à la suite l'une de l'autre et mesurant 35 et 80 centimètres;

7° Un appareil à condensation de la vapeur d'eau, composé d'un tube à boule K et d'un tube en U à ponce sulfurique O;

8° Un appareil à absorption pour le gaz carbonique, formé d'un tube Schlœsing modifié L contenant une solution de potasse à 50 0/0 et d'un tube en U garni de fragments de potasse dans la branche de gauche, de ponce calcinée dans la courbure et de ponce sulfurique dans la branche de droite.

L'appareil se prolonge par un tube droit en verre M de 70 centimètres environ de longueur et de faible diamètre, placé verticalement et effilé à son extrémité, qui plonge légèrement dans du mercure contenu dans une capsule plate.

Le tube à combustion est obturé à ses deux extrémités par deux bouchons de liège percés d'un trou central, dans lequel entrent à frottement dur : en G, un petit tube en verre recourbé, réuni au flacon F par un petit caoutchouc; en H, la partie rectiligne du tube à condensation K.

Les bouchons doivent être mous, bien lisses et sans pores apparents ; ils seront parfaitement desséchés par une exposition de quelques heures dans une étuve chauffée à 100°; ils doivent pénétrer d'environ moitié de leur longueur dans le tube à combustion, qu'ils fermeront ainsi hermétiquement.

On a complètement évité l'emploi de tubes de caoutchouc dans toute la longueur HV de l'appareil, en se servant de tubes absorbants ou desséchants d'une forme particulière, représentés à plus grande échelle dans la (*fig.* 55). La réunion de ces différents tubes est réalisée à l'aide de simples bouchons de caoutchouc vulcanisé.

La partie AF de l'appareil étant disposée comme l'indique la figure 54, on garnit le tube GH comme suit :

On place de *a* en *b* (*fig.* 56), sur une longueur d'environ 20 centimètres, de la tournure de cuivre d'abord oxydée, puis réduite par l'hydrogène et chauffée au rouge dans un courant de gaz carbonique. Cette colonne métallique, destinée à réduire

les composés oxygénés de l'azote, devra être distante de l'extrémité H d'au moins 8 centimètres.

On dispose en *bc* 10 centimètres de chromate de plomb fondu, en fragments de la grosseur de petits pois; puis, en *c d*, 60 centimètres d'oxyde de cuivre, obtenu par l'oxydation prolongée de tournure ou mieux de fils de cuivre dans un courant d'oxygène. L'oxyde sera arrêté en *d* par un petit bouchon fait avec une toile de cuivre roulée sur elle-même sur une longueur de 2 centimètres.

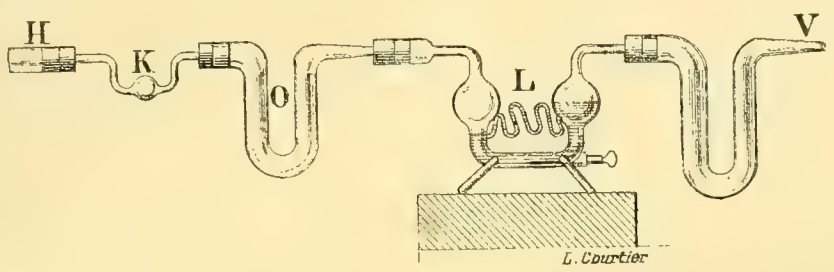

Fig. 55.

Toute la partie du tube correspondant à l'oxyde de cuivre est alors entourée de clinquant, puis on le place dans la gouttière métallique, garnie d'une couche d'asbeste.

On fait glisser en *e*, à l'aide d'un crochet en fil de cuivre, une petite nacelle de porcelaine longue de 7 centimètres, puis en *m* une cartouche métallique de 15 centimètres de longueur environ, formée par l'enroulement d'une toile de cuivre.

On ferme ensuite, à l'aide du bouchon préparé à cet effet, l'extrémité G, laissant ouverte l'extrémité H, et on fait passer un courant d'oxygène dans le tube à combustion que l'on chauffe assez fortement sur toute sa longueur.

Pendant cette opération, le courant gazeux entraînant la vapeur d'eau, le tube et son contenu se dessèchent complètement. Les deux cartouches métalliques, placées en *d* et *m*, ainsi que la partie antérieure de la colonne de cuivre *ab*, tendent à s'oxyder. On évite que cela aille trop loin pour le métal placé en *a*, en fermant les becs qui se trouvent au dessous, dès que la plus grande partie de l'humidité a été expulsée. On éteint bientôt après toute la première grille à combustion.

On place en H l'appareil desséchant KO, puis, à la suite, l'appareil LV garni de potasse et de ponce sulfurique. On fait passer pendant environ dix minutes le courant d'oxygène dans tout l'appareil, puis on détache les tubes KO et LV que l'on pèse séparément et que l'on replace aussitôt; on y ajoute le tube vertical M, en le faisant plonger très peu dans le mercure.

Enlevant ensuite le bouchon G, on retire la cartouche *m* et la nacelle *e*, qui pendant les pesées, se sont refroidies dans un courant de gaz sec.

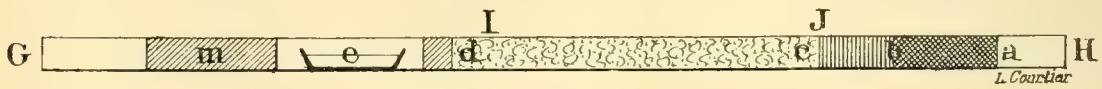

Fig. 56.

On replace la cartouche et le bouchon et l'on maintient dans le tube un courant d'oxygène très lent. On pèse exactement la nacelle, et l'on y place 500 milligrammes du combustible à analyser.

La nacelle est alors introduite dans le tube, à la place qu'elle occupait primitivement, et l'on fixe le bouchon G.

Puis on règle l'arrivée de l'oxygène à raison d'une bulle toutes les deux secondes, comptée dans le flacon laveur F, et l'on commence à chauffer très doucement la nacelle, la hauteur de flamme des becs de gaz augmentant progressivement jusqu'en I, tandis que la seconde grille est chauffée aussi fortement que le permet la résistance au feu du tube à combustion employé (au moins au rouge sombre), sauf la partie *bc*, où se trouve le chromate de plomb, qui ne doit être chauffée que modérément.

Le combustible se dessèche d'abord ; l'eau expulsée, entraînée par le courant gazeux, se rend dans l'appareil à condensation.

La nacelle étant chauffée progressivement, le combustible commence à se décomposer sous l'influence de la chaleur et à abandonner un gaz combustible, qui va se brûler au contact de l'oxyde de cuivre porté au rouge dans la seconde grille

et se transforme complètement en eau et anhydride carbonique.

Il se condense presque toujours, à l'extrémité H, une petite quantité d'eau, que l'on chasse en chauffant légèrement cette partie à l'aide d'une lampe à alcool.

Les goudrons distillent ensuite ; les huiles légères subissent le même sort que le gaz, tandis que les huiles lourdes forment un enduit noir à la partie *ed*.

Une élévation graduelle de la température les fait brûler peu à peu et laisse apercevoir, après leur disparition, la nacelle ne contenant plus que le coke, résidu de la décomposition de la houille, tandis que, sur une longueur de 2 ou 3 centimètres au plus, l'oxyde de cuivre placé au-delà de la nacelle se trouve réduit à l'état métallique.

On peut alors sans crainte porter la partie *dm* au rouge sombre, tandis que l'on active le courant d'oxygène à raison d'une bulle par seconde. Le coke brûle et se transforme en gaz carbonique, qui sera absorbé par le tube L. La combustion du coke doit se produire lentement de *m* vers *d*, sans qu'il se trouve jamais porté au rouge vif.

Lorsque la combustion est terminée, le contenu de la nacelle doit avoir complètement perdu toute coloration noire ou même grise. Le cuivre situé immédiatement après la nacelle, provenant de la réduction de l'oxyde qui s'était produite au début de l'opération, s'oxyde alors avec incandescence, produisant, par l'absorption de l'oxygène, une sorte de vide partiel à l'intérieur du tube. Le mercure monte en M. On doit, à ce moment, activer le courant d'oxygène, et néanmoins on remarque que le tube placé en L ne laisse plus passer une seule bulle de gaz.

Lorsque l'oxydation du cuivre est terminée et que la pression se rétablit dans l'intérieur de l'appareil, ce que l'on constate à l'inspection du tube M dans lequel le mercure redescend, on réduit le courant d'oxygène à une bulle par seconde et, tout en éteignant les grilles, on continue ce courant jusqu'à ce que l'oxygène se dégage pur à l'extrémité V et puisse rallumer une allumette présentant encore quelques points en ignition.

On détache alors successivement KO et LV, que l'on pèse avec soin.

Les 3/11 de l'augmentation de l'ensemble LV donnent le *carbone*, $C = 3/11\ CO^2$.

Le 1/9 de l'augmentation des tubes KO fournit l'*hydrogène*, $H^2 = 1/9\ H^2O$.

On sort ensuite la nacelle de porcelaine, que l'on pèse; son augmentation de poids donne les *cendres* correspondant à 500 milligrammes de combustible.

De la quantité d'hydrogène trouvée on retranche l'hydrogène correspondant à l'eau hygrométrique, déterminée directement, et l'on obtient ainsi l'*hydrogène* de la matière organique.

On possède donc : le carbone, l'hydrogène de la matière organique, l'humidité et les cendres; on détermine alors, par différence, l'oxygène et l'azote. Ce dernier, qui atteint 1 0/0 en moyenne, est dosé dans une opération spéciale par la méthode de Kjeldahl modifiée (p. 239).

La combustion dure environ deux heures et demie et exige de 7 à 8 litres d'oxygène.

L'appareil, une fois monté, peut servir à trois ou quatre analyses, selon la résistance du tube de verre. L'ensemble BCDEF n'a besoin d'être renouvelé qu'après une vingtaine de combustions. Le même oxyde de cuivre peut servir indéfiniment. Enfin la potasse du tube L peut être utilisée deux ou trois fois et la ponce du tube O trois ou quatre fois.

Remarque. — Une proportion notable de cendres peut amener une légère incertitude dans les résultats fournis par l'analyse élémentaire.

Si les cendres sont argileuses, elles contiennent une certaine quantité d'eau combinée, que la dessiccation dans le vide sec ou à l'étuve ne permet pas d'apprécier. Cette eau, absorbée par la ponce sulfurique, tend à exagérer la proportion d'hydrogène de la matière organique. On pourrait en tenir compte, en admettant que, dans ce cas, l'eau combinée à la matière minérale correspond à peu près au dixième du poids de l'argile

mais on n'obtient ainsi qu'une approximation, et le chiffre définitif est toujours douteux. La présence de sulfate de calcium hydraté (gypse) produit une incertitude analogue.

Si les cendres sont calcaires, le gaz carbonique de la substance minérale augmente la proportion de celui formé par la combustion du carbone et exagère également la proportion de ce dernier. On peut établir une correction approchée, en dosant l'acide carbonique existant dans un poids connu de cendres, obtenues à température aussi basse que possible et desséchées à plusieurs reprises, après avoir été arrosées d'une solution saturée de carbonate d'ammonium. Le chiffre ainsi déterminé ne sera pas absolument précis ; car une certaine quantité du calcaire existant primitivement a pu se transformer pendant le grillage en sulfate ou silicate que l'addition de carbonate d'ammonium ne pourra pas régénérer.

ANALYSE ÉLÉMENTAIRE DES COMBUSTIBLES LIQUIDES

Dans le cas des liquides volatils, comme les pétroles, on les introduit dans une ampoule de verre mince tarée, munie de deux tubes fins, longs de quelques centimètres ; l'un d'eux est plongé dans le liquide, que l'on fait monter dans l'ampoule en aspirant par l'autre tube, puis on ferme à la lampe les extrémités ouvertes. On prend le poids de l'ampoule pleine, afin de savoir le poids exact du liquide sur lequel on opère.

On met l'ampoule à la place de la nacelle et, en introduisant la toile de cuivre *m*, on heurte l'ampoule assez fortement pour la casser.

Le liquide se répand sur de l'oxyde de cuivre en poudre garnissant le bas du tube dans cette partie ; on a d'ailleurs donné au tube une légère inclinaison, pour que le liquide ne risque pas de revenir vers le bouchon G.

On fait passer l'oxygène sans chauffer cette portion du tube, tandis que la seconde partie est portée au rouge, afin de brûler les vapeurs ; on ne chauffe que très lentement la partie *m d* pour obtenir la combustion complète.

Il faut craindre les explosions qui se produisent quelquefois par l'inflammation du mélange de vapeur combustible et d'oxygène.

DOSAGE DU CARBONE ET DE L'HYDROGÈNE DANS LES GAZ COMBUSTIBLES

Lorsqu'on veut déterminer la teneur en carbone et hydrogène d'un échantillon de gaz combustible, du gaz d'éclairage, par exemple, on emploie avec avantage le flacon à déplacement de Mahler (*fig.* 57). Il est surmonté d'un tube vertical V, s'ouvrant, par un robinet à trois voies R, dans un tube horizontal H, qui sert à conduire l'oxygène sec au tube à combustion.

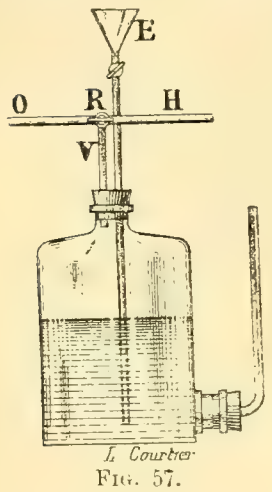

Fig. 57.

On donne au tube de verre garni d'oxyde de cuivre une longueur de $1^m,70$; il est placé sur deux grilles de $0^m,80$, mises bout à bout.

Le gaz est mesuré, à la température et à la pression de l'extérieur et saturé d'humidité.

On le déplace lentement par de l'eau salée, versée dans l'en-

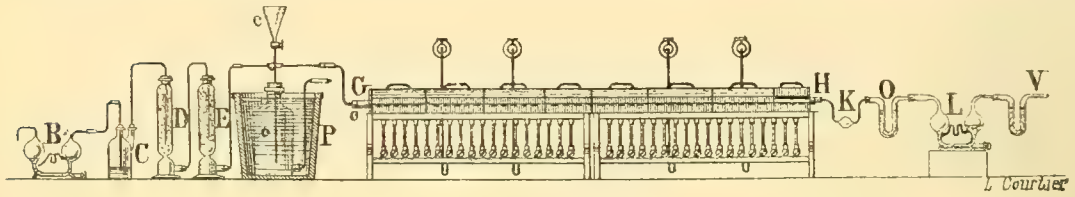

Fig. 58.

tonnoir E, tandis que le robinet à trois voies est tourné de façon à établir la communication entre V et H seulement; on l'envoie ainsi sur la colonne d'oxyde de cuivre (*fig.* 58), où il se brûle. On balaye ensuite l'appareil par un courant d'oxygène, en manœuvrant le robinet R de manière à établir la communication entre O et H seulement; on termine en pesant les tubes à acide sulfurique et les tubes à potasse.

De l'hydrogène obtenu, on retranchera la partie correspondante à l'humidité, qui sature le gaz à la température de l'eau

contenue dans la cuve P, où plonge le flacon à déplacement.

La quantité de vapeur d'eau ainsi entraînée se calcule elle-même d'après la formule :

$$p = 0{,}808V \frac{f}{760\,(1 + \alpha t)}$$

dans laquelle V représente le volume du gaz, et f la tension de la vapeur d'eau à la température de la cuve.

DOSAGE DE L'AZOTE DANS LES COMBUSTIBLES

La méthode de Dumas, ainsi que le procédé à la chaux sodée, fournissent pour la houille et le coke des résultats incertains.

Il est préférable d'employer la méthode par voie sèche de Rufle (p. 132) pour doser l'azote en ammoniaque, ou la méthode de Kjeldahl (p. 135) modifiée comme suit :

Introduire dans un ballon d'un quart de litre en bon verre de Bohême : 1 gramme de houille ou $0^{gr},600$ de coke finement pulvérisés, 1 gramme d'oxyde de mercure précipité, en poudre fine, 20 centimètres cubes d'acide sulfurique fumant. Faire bouillir une heure, laisser refroidir, ajouter de nouveau 1 gramme d'oxyde de mercure, puis 2 grammes de permanganate de potassium par petites quantités. Porter à l'ébullition jusqu'à disparition complète des parcelles charbonneuses. Laisser refroidir, verser dans un peu d'eau placée dans un ballon, rincer soigneusement la fiole d'attaque. Ajouter 140 centimètres cubes de soude caustique à 30° Baumé, 70 centimètres cubes de sulfure de sodium à 40 grammes de Na^2S par litre, enfin introduire un petit fragment de zinc et distiller l'ammoniaque dans l'acide sulfurique N/20. (Voir p. 66 et 139). On titre avec la baryte, l'acide rosolique servant d'indicateur [1]. Les résultats sont très satisfaisants.

1. Schmitz, *Stahl und Eisen*, 1886, 47.

DÉTERMINATION DU POUVOIR CALORIFIQUE DES COMBUSTIBLES

La quantité de chaleur, que peut fournir en brûlant un poids donné de combustible, constitue sa valeur calorifique ou son *pouvoir calorifique*. On l'exprime par le nombre de *calories* produites par la combustion complète d'un kilogramme de ce combustible.

La détermination de ce nombre offre un grand intérêt pour la comparaison des différentes espèces de combustibles, pour l'étude comparative des divers systèmes de générateurs de vapeur, etc. On peut y arriver plus ou moins exactement par une mesure directe ou par des ossais indirects que nous allons exposer.

I. — Détermination directe

Différents procédés ont été employés dans le but de mesurer directement la quantité de chaleur dégagée dans la combustion complète d'un poids déterminé de combustible.

Laplace et Lavoisier se sont servis d'un *calorimètre à glace* et ont cherché à fixer la quantité de glace prise à 0° qui était amenée à fusion par le fait de cette combustion.

Rumford, Clément et Desormes, Desprez, Dulong, Favre et Silbermann, Bollay, Thomsen, Stohmann, Berthelot ont créé d'autres appareils, dans lesquels ils ont déterminé l'élévation de température éprouvée par une quantité d'eau connue. Ce sont des appareils de laboratoire, où l'on ne peut employer que de très petites quantités de combustibles, un ou quelques grammes au plus de substance.

Quelques expérimentateurs, à l'exemple de Hirn, se sont servis, au contraire, d'appareils industriels, une chaudière à vapeur par exemple, sous laquelle on brûle 1.500 ou 2.000 kilogrammes de combustible. On la chauffe préalablement avec d'autres matériaux jusqu'à l'état que l'on veut maintenir, puis on enlève le feu; on fait alors l'essai en employant le

combustible à étudier et mesurant le poids du combustible brûlé, le poids et la température de l'eau introduite dans la chaudière ainsi que la température de la vapeur produite, l'état de la chaudière étant la même au début et à la fin de l'expérience. On exprime l'effet calorifique, soit en *calories*, soit en *unités de vapeur* (Rankine, Brix, Hartig) ; l'unité de vapeur est définie comme la quantité de chaleur capable de transformer l'unité de poids de l'eau prise à 100° en vapeur à 100° (Rankine) = 537 calories, — ou en vapeur à 112°,5 (Brix) = 540^{cal},2, — ou en vapeur à 150° (Hartig) = 522^{cal},2.

Mais, avec ces différents appareils, il est fort difficile d'obtenir une combustion complète, réalisant la transformation totale du carbone en acide carbonique. Aussi ne peut-on pas compter sur une grande exactitude des mesures calorimétriques ainsi obtenues. En tous cas ce n'est pas un pouvoir calorifique absolu que l'on détermine, mais un pouvoir relatif, s'appliquant spécialement à la production de vapeur et qui est toujours inférieur au pouvoir calorifique réel. Ces essais offrent néanmoins l'avantage de fixer le rendement que fournit une quantité de combustible aussi grande qu'on le désire avec un foyer et une chaudière déterminés ; ils sont fréquemment exécutés en Angleterre et surtout en Allemagne.

Un très grand progrès a été réalisé par l'invention de la *bombe calorimétrique* de Berthelot et Vieille[1], permettant d'opérer une combustion complète dans un très court espace de temps par de l'oxygène comprimé. On peut arriver ainsi beaucoup plus simplement à des résultats incomparablement plus précis qu'avec les méthodes et les appareils précédents.

Le combustible ne doit pas être en poudre trop fine, pour éviter tout soulèvement par les courants gazeux. On en pèse exactement 1 gramme et on le place dans une capacité à parois très résistantes, où l'on introduit ensuite de l'oxygène sous une pression convenable (25 atmosphères). L'enceinte métallique étant parfaitement fermée et immergée dans l'eau d'un calorimètre (système Berthelot), on enflamme le char-

1. *Annales de Chimie et de Physique*, 1885.

bon, au moyen d'une petite spirale en fil de fer, qu'on chauffe brusquement au moment voulu par le moyen d'un courant électrique fourni par une pile ou un accumulateur.

La chaleur dégagée par la combustion se transmet intégralement à l'enceinte et à l'eau où elle est plongée ; on l'estime, comme dans toutes les opérations calorimétriques, au moyen d'un thermomètre très sensible, dont on lit les centièmes de degré.

La rapidité de l'expérience dispense de certaines corrections en usage dans la calorimétrie, notamment celles qui correspondent à l'évaporation de l'eau.

Les lectures demandent une quinzaine de minutes pour établir la loi de variation de la température avant l'inflammation et revenir à une période régulière de variation après la combustion.

La dépense d'une opération est tout à fait insignifiante. La bombe calorimétrique en platine, de Berthelot et Vieille, était assez coûteuse (5.000 francs au moins) à raison du poids du métal contenu et de sa cherté actuelle ; Mahler a réussi (au cours des recherches qu'il a exécutées à l'École des Mines, sous le patronage de la Société d'Encouragement à l'Industrie nationale) à faire un appareil équivalent et beaucoup moins coûteux, qu'il a appelé *bombe calorimétrique* et qui s'est répandu, depuis 1891, dans un grand nombre de laboratoires. Construit par Golaz, il coûte environ 600 francs, auxquels il faut ajouter l'achat de quelques instruments.

Appareil calorimétrique de Mahler. — Il se compose essentiellement d'un obus B (*fig.* 59) en acier fondu d'une grande pureté, forgé sur mandrin, d'environ 650 centimètres cubes de capacité. Ce volume, relativement considérable comparé à celui de la bombe de Berthelot, a l'avantage de permettre une combustion parfaite du charbon par un certain excès d'oxygène, même quand la pureté de ce gaz livré par le commerce laisse un peu à désirer. Il permet en outre une prise d'essai suffisante, indispensable lorsque l'on veut étudier un gaz de gazogène ou de

haut fourneau, pouvant contenir plus de 70 0/0 de matières inertes.

L'*obus* est nickelé extérieurement. Intérieurement, il est préservé par une couche d'émail blanc contre l'action corrosive et oxydante de la combustion. Cette couche d'émail remplace économiquement l'enveloppe de platine de près de 700 grammes qui garnit la bombe de Berthelot.

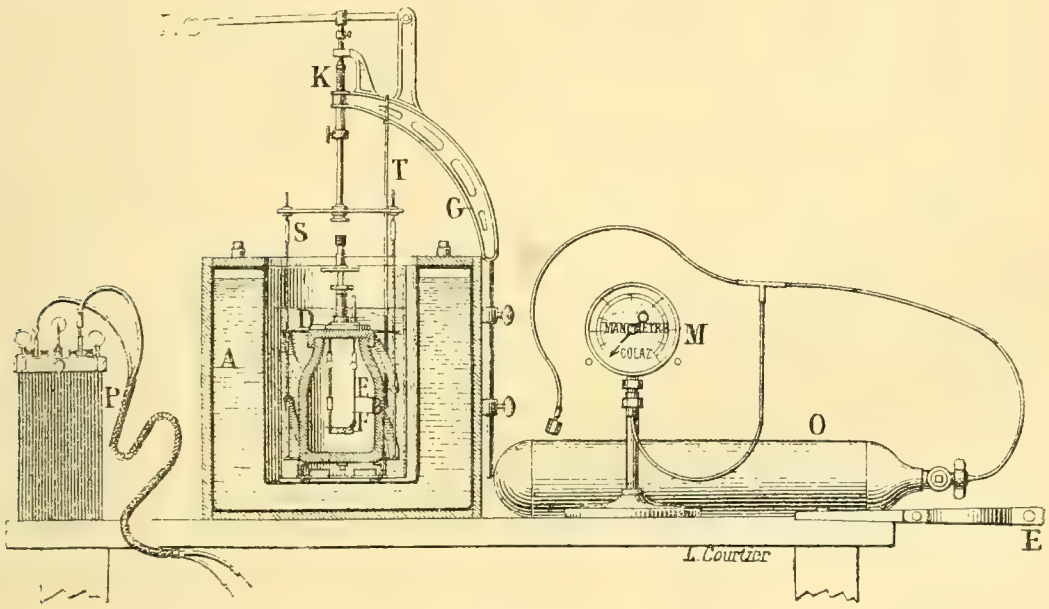

Fig. 59.

La fermeture de l'obus est obtenue à l'aide d'un couvercle en fer muni d'un pas de vis. Par le serrage, ce couvercle vient écraser une bague de plomb enchâssée dans une rainure circulaire creusée dans l'obus.

L'obturation ainsi obtenue est toujours absolument parfaite et peut résister à des pressions considérables.

Le couvercle porte un robinet à vis conique, en ferronickel, servant à l'introduction de l'oxygène, et une électrode bien isolée, qui le traverse et se prolonge à l'intérieur par une tige de platine.

Une autre tige de platine, également fixée au couvercle, soutient la capsule plate F destinée à recevoir le combustible à essayer.

1. Voir *Génie civil*, 23 janvier 1892, p. 198.

On enflamme celui-ci à l'aide d'une petite spirale en fil de fer qu'un courant électrique brûle au moment voulu et qui joue ainsi le rôle d'amorce.

Le *calorimètre* est en laiton mince et peut recevoir 2.200 centimètres cubes d'eau. L'*agitateur hélicoïdal* S, de Berthelot, est commandé par une combinaison cinématique KL très simple et très douce, dite mouvement de drille, qui permet à l'opérateur d'imprimer, sans fatigue, au système un mouvement régulier. Enfin l'*enveloppe calorimétrique* A peut contenir 15 litres d'eau et est entourée de feutre pour parfaire l'isolement.

Les *thermomètres* doivent indiquer au moins le cinquantième de degré, avec divisions suffisamment espacées pour l'appréciation facile du centième. On devra en avoir deux dont la course atteigne respectivement, comme points extrêmes, 8° et 15° pour le premier, 12° et 19° pour le second. Les déterminations faites, en été, par une température plus élevée, pourront être réalisées soit par l'emploi d'un troisième thermomètre allant de 16° à 23°, soit en refroidissant légèrement l'eau employée, soit enfin en utilisant le thermomètre qui mesure la plus haute température, et prenant la précaution de faire passer une certaine quantité de son mercure dans l'ampoule existante à sa partie supérieure. On obtient facilement ce dernier résultat en dilatant le mercure suffisamment pour en faire pénétrer une petite quantité dans l'ampoule, puis détachant cette portion à l'aide d'une légère secousse imprimée à la tige que l'on tient inclinée. La dilatation du métal restant sera moindre pour le même écart de température et, par conséquent, chaque division vaudra plus que sa valeur nominale. L'erreur commise est proportionnelle à l'élévation de température et à la quantité de mercure séparée dans l'ampoule ; elle est très petite si ces quantités sont faibles, négligeable même dans bien des cas ; ainsi, par la séparation d'une quantité de mercure occupant 4° dans le tube thermométrique et pour une différence de température de 3° observée au thermomètre, elle atteint 0°,0015 seulement.

Un *collier à vis* doublé de plomb E sert à maintenir l'obus pen-

dant le serrage et le desserrage du couvercle. La tige de ce collier est solidement boulonnée sur un appui en fer fixé dans un mur.

Préparation de la substance. — Si l'on veut brûler le combustible en petits fragments, il suffit d'en placer 1 gramme dans la capsule. Si la matière a été réduite en poudre fine, ce qui est souvent préférable, on devra en agglomérer 1 gramme environ dans un moule en acier A (*fig.* 60) où pénètrent deux pistons B et C en acier trempé, exactement ajustés. La compression que l'on pourra exercer, soit à l'aide d'une presse hydraulique, soit au moyen d'une petite presse à vis, devra se faire bien normalement. Lorsqu'elle est jugée suffisante, on enlève le piston C, on place le moule sur un cylindre D et l'on pousse doucement le piston B pour faire tomber la pastille sur le fond E[1]. On pèse la pastille avant de la mettre dans la capsule.

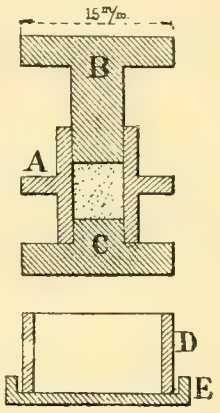

Fig. 60.

Opérations préliminaires. — Le couvercle de l'obus étant maintenu renversé sur un support, on fixe aux deux tiges de platine les extrémités d'une petite spirale de fer doux préparée en enroulant autour d'une grosse épingle environ 9 centimètres de fil d'un dixième de millimètre de diamètre, ce qui correspond à un poids de 25 milligrammes, que l'on détermine d'ailleurs exactement par pesée.

On retourne le couvercle et l'on adapte la capsule contenant le combustible, de manière que le fil de fer soit en contact direct avec ce dernier sur une assez grande longueur.

L'obus fixé dans son collier est coiffé de son couvercle, que l'on visse lentement avec la main d'abord, puis que l'on serre finalement avec force, en s'aidant d'une clef qui accompagne l'appareil.

L'appareil est ensuite adapté à l'extrémité du tube de cuivre, qui le met en relation avec le manomètre et le tube d'oxygène.

1. Arth, *Procédés de dosage*, 1897 (Carré et Naud, Paris).

Le pointeau du couvercle étant desserré, on ouvre avec précaution celui du tube, de façon à ne faire entrer l'oxygène que très lentement. Il suffit de cinq minutes pour atteindre 25 atmosphères de pression dans l'obus. On ferme le pointeau du tube et celui de l'obus ; on détache celui-ci du tube de cuivre et l'on vérifie s'il ne se produit pas de fuite par le robinet, en plaçant une goutte d'eau dans l'ouverture.

L'obus est placé sur son embase, puis introduit dans le calorimètre ; on fixe l'agitateur et on le fait mouvoir pour s'assurer qu'il ne se produit aucun arrêt ni frottement dans sa course. Le thermomètre est ensuite suspendu, de telle sorte qu'il ne touche ni le calorimètre ni l'obus, et l'on s'assure que l'agitateur ne peut l'atteindre dans ses deux positions extrêmes.

Enfin l'on introduit 2.200 centimètres cubes d'eau mesurés dans un ballon jaugé à col étroit.

On agite le liquide pendant quelques minutes, et l'on se rend compte si la course libre du mercure dans le thermomètre atteint 3°,5 au minimum.

Conduite des observations. — En maintenant toujours l'agitation très régulière pendant cinq minutes, l'observateur note la température de minute en minute et fixe ainsi la loi que suit le thermomètre avant l'inflammation.

Pour montrer la façon dont on procède au calcul d'un pouvoir calorifique, nous prendrons comme exemple la combustion d'une houille de Béthune. Les températures observées ont été :

Au début	15°, 845
Fin de la 1re minute	15°, 840
— 2e —	15°, 835
— 3e —	15°, 830
— 4e —	15°, 825
— 5e —	15°, 820

A la cinquième minute, on met le feu en approchant de l'obus les électrodes d'une machine électrique ou d'une batterie P ; une des électrodes est mise au contact d'une borne correspondant à l'une des tiges de platine ; l'autre pôle est appliqué en un point quelconque du robinet.

L'inflammation a lieu aussitôt ; la combustion est presque instantanée, mais la transmission de la chaleur à l'eau du calorimètre prend quelques minutes.

On inscrit la température une demi-minute après la mise en feu,

Soit..... 16°,45

Puis, à la fin de la minute d'inflammation :

6e minute..... 17°,90

On continue les observations thermométriques de minute en minute, jusqu'au moment où le thermomètre commence à descendre régulièrement.

7e	—	18°,90
8e	—	18°,91
9e	—	18°,90
10e	—	18°,89

On continue l'observation encore trois minutes, afin de déterminer pour une durée de cinq minutes la loi que suit le thermomètre après le maximum.

11e	—	18°,88
12e	—	18°,87
13e	—	18°,86

Calcul des résultats. — Nous possédons ainsi les principaux éléments du calcul et, en particulier, de l'unique correction qu'il est convenable de faire dans les circonstances de l'opération. C'est la correction due à la perte de chaleur que le calorimètre a éprouvée avant d'arriver à la température maximum ; elle s'effectue à l'aide d'une règle simple, dont voici l'exposé : La perte de chaleur pendant la période de combustion est fixée par la loi de refroidissement observée après le maximum. Elle s'applique à chaque minute, dont la température moyenne ne diffère pas de plus de 1° de la température maximum.

1° La décroissance de la température, pour une minute observée à la suite du maximum, représente la perte de chaleur du calorimètre avant le maximum considéré, à la condition que la température moyenne de cette minute ne diffère pas de plus de 1° de la température du maximum ;

2° Si la température moyenne considérée diffère de plus de 1°, mais de moins de 2° de la température du maximum, le chiffre moyen de la décroissance après le maximum, diminué de 0°,005, donne encore la correction cherchée ;

3° Enfin, la variation de chaleur éprouvée pendant la première moitié de la minute où a lieu l'inflammation peut se corriger au moyen de la loi de variation constatée avant le point pris comme minimum.

La variation brute de température dans l'expérience actuelle a été 18°,91 — 15°,82 = 3°,0.

La perte de chaleur du calorimètre était par minute, suivant le maximum, $\frac{18°,91 - 18°,86}{5} = 0°,01$; cette perte, d'après la premièrere marque, s'appliquera aux minutes (6-7) et (7-8), dont les températures moyennes, respectivement :

$$\frac{17°,90 + 18°,90}{2} = 18°,40 \qquad \text{et} \qquad \frac{18°,90 + 18°,91}{2} = 18°,905$$

ne diffèrent pas de plus de 1° du maximum observé. Il en résultera une première correction de $0°,01 \times 2 = 0°,02$.

Pour la demi-minute (5 1/2-6), dont la température moyenne $\frac{16°,45 + 17°,90}{2} = 17°,175$ diffère de plus de 1° et de moins de 2° de maximum, la correction d'après la deuxième remarque devra égaler $(0°,01-0°,005)\,1/2 = 0°,0025$.

Enfin, pendant la demi-minute (5-5 1/2), dont la moyenne de température $\frac{15°,82 + 16°,45}{2} = 16°,135$ diffère de plus de 2° du maximum, nous fixons, d'après la troisième remarque, à $0°,005 \times 1/2 = 0°,0025$ la perte de chaleur du calorimètre.

En somme, le système a perdu, avant d'arriver au maximum,

Pendant les minutes (6-8).....	0°,02
Pendant la demi-minute (5 1/2-6).....	0°,0025
Pendant la demi-minute (5-51/2).....	0°,0025
TOTAL.....	0°,0250

quantité qu'il faut ajouter à la différence de température directement observée, 3°,09.

La variation de température corrigée est donc 3°,115.

L'équivalent en eau de l'appareil dont nous nous servons est 464 grammes, qui, ajoutés aux 2.200 grammes introduits tout à l'heure, fournissent au total de 2.664 grammes.

La chaleur dégagée a donc été, en vertu de la définition même de la calorie, $2{,}664 \times 3^{\circ}{,}115 = 8^{cal}{,}29836$.

Ce nombre de calories est dû à la chaleur de combustion de 1 gramme de la houille de Béthune et de 25 milligrammes de fer, ainsi qu'à la chaleur de formation de l'acide azotique produit pendant la réaction, acide provenant de l'oxydation de l'azote de la houille et d'une partie de l'azote contenu comme impureté dans l'oxygène employé.

Pour connaître la quantité d'acide formé, nous ouvrons, premièrement le robinet pointeau, puis l'obus, que nous lavons intérieurement avec un peu d'eau distillée. Les eaux de lavage acides, recueillies dans un verre, sont titrées volumétriquement, à l'aide d'une solution de potasse, dont 1 centimètre cube sature 10 milligrammes d'acide azotique monohydraté. Cette dernière opération nous indique 150 milligrammes d'acide.

La chaleur apportée par les agents étrangers a donc été :

$$\begin{array}{rl} \text{Pour le fer, } 1^{c}{,}60 \times 0^{gr}{,}025 = & 0^{c}{,}040 \\ \text{Pour l'acide, } 0^{c}{,}23 \times 0^{gr}{,}150 = & 0^{c}{,}0345 \\ \hline \text{Soit au total.....} & 0^{c}{,}0745 \end{array}$$

La chaleur due à la combustion de 1 gramme de houille de Béthune se trouve donc égale à $8^{c}{,}29836 - 0^{c}{,}0745 = 8^{cal}{,}22386$, soit, pour 1 kilogramme, $8.223^{cal}{,}9$.

Il eût suffi, dans un essai industriel, de prendre la différence de température brute 3,09, par laquelle on aurait multiplié l'équivalent en eau 2.664.

Le chiffre que l'on obtient ainsi $2.664 \times 3^{\circ}{,}09 = 8^{cal}{,}23176$, ne diffère du chiffre corrigé, fixé plus haut, que de $0^{cal}{,}0079$, correspondant à une erreur inférieure à 1/1000.

En effet posons :

Δ, la différence de température observée ;

α, la correction du refroidissement ;

P, le poids de l'eau du calorimètre;

P', l'équivalent en eau de l'appareil;

p, le poids de l'acide azotique formé ($HAzO^3$);

p', le poids du fil de fer;

On aura :

$$Q_0 = (\Delta + \alpha)\ (P + P') - (0{,}23p + 1{,}6p').$$

Mettons en évidence les termes relatifs aux corrections :

$$Q_0 = \Delta\ (P + P') + [\alpha\ (P + P') - (0{,}23p + 1{,}6p)]$$

Il est clair que le calcul de la chaleur de combustion se réduira à une simple multiplication, si l'on a :

$$\alpha\ (P + P') = 0,\ 23p + 1{,}6\ p'$$

Or α croît avec la quantité de chaleur dégagée; d'un autre côté, l'acide azotique augmente dans le même sens et tend à balancer la correction provenant de α. D'autre part, p' et P', qui sont dans certaines limites à la disposition de l'expérimentateur, ont été réglés une fois pour toutes, de façon à réaliser la dernière équation posée d'une façon suffisante pour les usages industriels.

Obervations critiques. — 1° En procédant comme nous venons de l'indiquer, on ne tient pas compte de la petite quantité d'acide sulfurique résultant de l'oxydation du soufre contenu dans la houille et qui se trouve comptée comme acide azotique.

L'erreur est négligeable dans un essai industriel. Si l'on veut néanmoins en tenir compte, il suffira de doser l'acide sulfurique formé et d'observer que la chaleur dégagée par la réaction correspond à $1^{cal},44$ par gramme de H^2SO^4.

Dans ce cas, au lieu de la liqueur de potasse, on prendra de l'eau de baryte titrée. Une deuxième solution titrée préparée au carbonate de sodium servira, en présence de phénolphtaléine, à fixer la quantité de baryte restée en solution à l'état d'azotate. On obtiendra par différence la baryte combinée à l'acide sulfurique et, par conséquent, l'acide sulfurique lui-même (méthode *Sidersky*). On peut encore, d'une façon plus laborieuse, mais aussi plus précise, doser alcalimétriquement l'ensemble des deux acides formés, puis l'acide sulfurique seul à l'état de sel de baryum;

2° Le combustible renfermant de l'hydrogène, il faudrait tenir compte de la chaleur latente de vaporisation de l'eau, condensée incomplètement après la combustion. En réalité cette chaleur est faible dans le cas des combustibles naturels peu hydrogénés.

3° La chaleur apportée par l'électricité au moment de l'inflammation est négligeable. Elle est, en effet, fournie par la formule :

$$Q = \frac{4,17}{EI} t$$

dans laquelle I représente l'intensité du courant, E sa force électromotrice, t sa durée, c'est-à-dire une quantité excessivement petite. Si on voulait l'apprécier, il suffirait de mesurer en volts la force électromotrice du courant employé, et, pour cela, de placer dans le circuit un ampèremètre au moment de la mise en feu. Le déplacement de l'aiguille fournira l'intensité du courant et le temps pendant lequel le circuit reste fermé;

4° En opérant sur des houilles très grasses, il peut arriver qu'une légère couche de noir de fumée ou de goudron marque la capsule de platine après la combustion. On se met à l'abri de cette cause d'erreur en perçant le fond de la capsule d'un grand nombre de petits trous, que l'on pratique facilement avec une épingle, de l'extérieur à l'intérieur. Certaines substances, telles que le graphite, le coke, difficiles à enflammer, seront mélangées avec un peu de naphtaline (50 milligrammes environ) que l'on agglomérera légèrement par la chaleur.

Détermination de l'équivalent en eau de l'appareil. — Elle peut se faire de différentes façons, notamment par l'un des deux procédés suivants.

1° Par la combustion d'un corps de composition fixe et dont la chaleur de combustion est connue.

On prendra, par exemple, un poids connu de naphtaline pure comprimée. On conduira les observations et on établira les corrections, comme il est décrit plus haut. Le calcul se fera à l'aide de l'équation :

$$P = \frac{Q}{T}$$

dans laquelle Q représente la quantité connue de chaleur dégagée par la combustion du poids de naphtaline employé, P le poids total en eau, T la différence de température corrigée. En retranchant du chiffre obtenu le poids de l'eau introduite dans le calorimètre, on obtient l'équivalent en eau du système.

2° Si l'on ne connaît pas la chaleur de combustion de la matière organique dont on peut disposer, on fait une double expérience en brûlant 1 gramme, par exemple, du produit avec 2.300 grammes d'eau dans le calorimètre, puis $0^{gr},800$ seulement avec 2.100 grammes d'eau. On obtient ainsi deux équations entre lesquelles on élimine la chaleur de combustion de la substance organique et d'où l'on tire l'équivalent en eau.

La détermination par l'une ou l'autre de ces méthodes sera répétée plusieurs fois, et l'on prendra, comme chiffre définitif, la moyenne de plusieurs résultats suffisamment concordants. On verifiera enfin le chiffre obtenu par la combustion de 2 grammes de sucre de canne, pour lequel Berthelot et Vieille ont trouvé $3.961^{cal},7$ par unité de poids.

A. — Détermination du pouvoir calorifique des combustibles liquides

Les liquides peu volatils, comme l'huile, le goudron, les huiles lourdes, seront pesés directement dans la capsule, qui, dans ce cas, ne devra pas être percée de trous. Ceux qui émettent des vapeurs sensibles à la température ordinaire seront pesés dans une ampoule de verre à pointe effilée, livrant passage au fil de fer. L'ampoule étant placée dans la capsule de platine, on en casse les pointes et l'on continue comme plus haut.

Le tableau suivant présente les résultats obtenus par Mahler et Goutal sur des combustibles de qualités très variées, soumis à l'analyse élémentaire et à la détermination du pouvoir calorifique.

COMPOSITION ÉLÉMENTAIRE ET POUVOIR CALORIFIQUE DE DIFFÉRENTS COMBUSTIBLES (MAHLER ET GOUTAL)

DÉSIGNATION DES COMBUSTIBLES	ANALYSE ÉLÉMENTAIRE						MATIÈRES VOLATILES ABSTRACTION FAITE DE L'EAU	ANALYSE ÉLÉMENTAIRE ABSTRACTION FAITE des cendres et de l'eau				POUVOIR CALORIFIQUE	
	CARBONE	HYDROGÈNE	OXYGÈNE	AZOTE	EAU hygroscopique	CENDRES		CARBONE	HYDROGÈNE	OXYGÈNE, SOUFRE	AZOTE	OBSERVÉ DIRECTEMENT	ABSTRACTION FAITE DES CENDRES ET DE L'EAU
												calories	calories
Houille flambante du puits Sainte-Marie (Blanzy)	79,378	4,967	8,725	1,13	3,90	1,90	30,10	84,265	5,273	9,262	1,20	7.865,8	8.350,1
Houille à gaz de Commentry	80,182	5,245	7,193	0,98	3,00	3,40	37,40	85,664	5,604	7,682	1,05	7.870,4	8.408,5
Houille à gaz de Lens	83,727	5,215	6,007	1,00	1,05	3,00	29,55	87,261	5,436	6,263	1,04	8.395	8.744,7
Houille grasse du Treuil (Saint Etienne)	84,546	4,772	4,592	0,84	1,25	4,00	19,75	89,231	5,026	4,856	0,887	8.391,7	8.856,7
Houille demi-grasse du puits St-Marc (Anzin)	88,473	4,139	3,158	1,18	1,35	1,70	13,65	91,256	4,269	3,255	1,22	8.392,5	8.656,5
Houille anthraciteuse de Kébao (Tonkin)	85,746	2,733	2,671	0,60	2,80	5,45	4,56	93,456	3,065	2,825	0,65	7.828,1	8.532
Anthracite de Pensylvanie	86,456	1,995	1,449	0,75	3,45	5,90	2,75	95,373	2,201	1,596	0,83	7.484,4	8.256,4
Coke de pétrole d'Amérique	97,855	0,489	1,196	0,26	»	0,20	»	98,051	0,490	1,198	0,261	8.057,2	8.073,3
Huile lourde de pétrole d'Amérique	86,894	13,107	»	»	»	»	»	86,894	13,107	»	»	10.912,7	10.912,7
Pétrole raffiné d'Amérique	85,491	14,216	0,293	»	?	»	»	?	?	?	?	11.145,7	?
Essence de pétrole d'Amérique	80,583	15,101	4,316	»	?	»	»	?	?	?	?	11.086	?
Pétrole brut d'Amérique	83,012	13,889	3,099	»	?	»	»	?	?	?	?	11.094,1	?
Huile lourde de Bakou (Russie)	86,700	12,944	»	»	»	0,35	»	87,005	12,989	»	»	10.804,6	10.842,6
Pétrole de Novorossik (Caucase)	84,906	11,636	3,458	»	?	»	»	?	?	?	?	10.328	?

Détermination du pouvoir calorifique des gaz

On peut employer à cette détermination : soit les calorimètres à volume constant et à pression élevée, dont le type est la bombe de Berthelot (obus calorimétrique de Mahler, calorimètre eudiométrique d'Aimé Witz), soit les calorimètres à pression constante et à combustion vive, dérivés de celui de Favre et Silbermann (tels que les calorimètres de Thomson, de Hartley, de Junkers).

Nous décrirons rapidement la façon de procéder avec l'obus de Mahler et avec le calorimètre de Junkers.

1° *Obus calorimétrique.* — On fait le vide dans l'obus, dont on connaît le volume, on le remplit une première fois du gaz ; on recommence l'opération et l'on admet que l'obus est rempli uniquement de gaz pur sous la pression atmosphérique et à la température de la pièce.

Les gaz essayés auront été emmagasinés dans des gazomètres à eau salée ou à eau saturée des mêmes gaz : ils se trouveront donc eux-mêmes saturés de vapeur d'eau, lors de leur introduction dans l'obus.

On ajoute ensuite l'oxygène comme pour les liquides et solides ; mais, pour éviter la formation d'un mélange incombustible par excès de comburant, on ne dépassera pas 5 atmosphères pour le gaz d'éclairage, une demi-atmosphère mesurée au manomètre à mercure avec le gaz des gazogènes Siemens.

Des expériences réalisées par Aguitton tendent à établir que le pouvoir calorifique du gaz d'éclairage serait lié à son pouvoir éclairant par la relation :

$$c = i \times 352{,}6 + 2.280$$

c est la chaleur de combustion de 1 mètre cube de gaz à 15° sous 760 millimètres, à l'état sec, la vapeur d'eau étant supposée condensée ; i représente l'intensité d'éclairement

en bougies décimales (le carcel vaut 9,6 bougies décimales). Le calorimètre pourrait donc, d'après Aguitton, être employé à la place du photomètre pour l'appréciation du pouvoir éclairant du gaz de la houille, du moins entre les limites de 5 et 15 bougies décimales.

2° *Calorimètre de H. Junkers.* — Le gaz dont on veut connaître le pouvoir calorifique est conduit à travers un régulateur très sensible et un compteur à gaz dans un bec Bunsen, où il est brûlé par de l'air. Ce bec est entouré d'un calorimètre tubulaire en cuivre, dans lequel circule, de bas en haut, un courant d'eau, dont on a rendu le débit aussi régulier que possible.

On mesure ou on pèse à différentes reprises la quantité d'eau passée en une minute ; au moyen de deux thermomètres placés à l'entrée et à la sortie de l'eau, on détermine les deux températures et, par conséquent, de combien cette quantité d'eau s'est échauffée. Il convient que l'écoulement de l'eau soit réglé de manière à produire un échauffement modéré, mais suffisant pour une bonne observation thermométrique.

On observe en même temps le volume du gaz qui traverse le compteur dans l'espace d'une minute. La température des gaz brûlés, qui sortent par un tuyau situé à la partie inférieure du calorimètre, est contrôlée par un troisième thermomètre ; l'eau condensée dans l'appareil est recueillie dans une éprouvette.

On recommence plusieurs fois l'opération pendant une minute, pour avoir une moyenne, ou bien on fait, pendant un temps plus long, une série d'observations thermométriques à intervalles fréquents et égaux, et on prend la moyenne des températures en même temps qu'on détermine la quantité d'eau totale et le volume total du gaz employé.

On peut alors calculer le nombre des calories fournies par 1 mètre cube de gaz, en multipliant le poids de l'eau écoulé (en grammes) par la différence des températures moyennes observées à sa sortie et à son entrée, puis divisant ce produit par le nombre de litres du gaz qui a traversé le compteur.

Voici un exemple répondant à la première méthode :

Volume d'eau écoulé par minute.....	902gr,3
Volume de gaz brûlé par minute	2l ,500
Température de l'eau à l'entrée.....	13° ,1
— — la sortie.....	27° ,5

$$Q = \frac{902,3 \times (27,5 - 13,1)}{2,5} = 5.196 \text{ calories.}$$

Le pouvoir calorifique du gaz par mètre cube est donc de 5.196 calories.

Scheurer-Kestner a fait remarquer[1] que l'on peut craindre deux causes d'erreur dans cette opération : 1° la combustion du gaz dans le bec Bunsen peut ne pas se faire intégralement ; 2° les indications du compteur peuvent n'être pas très sûres, ni le débit très régulier. Mais les expériences faites comparativement avec ce calorimètre et avec la bombe ont montré qu'en réalité les résultats trouvés sont très suffisants pour les applications industrielles, en même temps que l'appareil calorimétrique est d'un maniement facile. Cela justifie bien l'emploi qui en est fait depuis quelques années.

II. — Détermination indirecte du pouvoir calorique

A. — Calcul d'après le procédé Berthier

Bien avant que l'on eût des appareils calorimétriques d'un emploi facile et sûr, on avait éprouvé le besoin de fixer le pouvoir calorifique des combustibles solides.

Berthier avait proposé un moyen très simple, fondé sur la règle de Welter, c'est-à-dire sur l'hypothèse que le pouvoir calorifique d'un combustible est proportionnel à la quantité d'oxygène nécessaire pour sa combustion.

Cette règle n'est la conséquence d'aucune loi physique ; elle est même absolument contredite par les mesures directes

1. Scheurer-Kestner, *Pouvoir calorifique des combustibles*, Masson, éditeur, 1896.

faites sur la chaleur de combustion d'un même corps sous des états allotropiques différents, comme le carbone, ou de corps différents, comme le carbone et l'hydrogène.

L'unité de poids du carbone amorphe (charbon de bois) dégage 8.140 calories, tandis que la même quantité de carbone cristallisé (diamant) ne donne que 7.860 calories.

8 grammes d'oxygène brûlant 3 grammes de carbone en CO^2 dégagent 24.240 calories; en brûlant 1 gramme d'hydrogène, ils en dégagent 34.500.

On ne peut donc espérer mieux qu'une simple approximation du procédé basé sur la règle de Welter.

Le procédé de Berthier consiste à faire agir le combustible sur l'oxyde de plomb (litharge) au rouge et à déterminer le poids de plomb produit par réduction. Ce poids, étant proportionnel à celui de l'oxygène cédé au combustible, doit, selon la règle susdite, l'être aussi au pouvoir calorifique de celui-ci.

Une partie de charbon pur réduit 34,5 parties de plomb, car on a :

$$C + 2PbO = CO^2 + 2Pb \qquad \text{et} \qquad \frac{C}{2Pb} = \frac{12}{414} = \frac{1}{34.5}$$

Si le poids de plomb obtenu est ϖ, la quantité correspondante de carbone pur sera $\frac{\varpi}{34,5}$; comme, d'après les expériences calorimétriques, 1 gramme de charbon de bois dégage 8.140 calories, le combustible qui a donné ϖ de plomb pour 1 gramme doit avoir pour pouvoir calorifique :

$$\frac{\varpi}{34,5} \times 8.140 = \varpi\ 236 \text{ calories}$$

L'opération se fait ainsi :

On prend 1 gramme de combustible en poudre très fine et 40 grammes de litharge PbO (à laquelle quelques chimistes préfèrent l'oxychlorure de plomb, qui fond à plus basse température); on en fait un mélange intime, qu'on verse dans un creuset de terre. On couvre avec 30 grammes de litharge (ou d'oxychlorure) et on étend par dessus une couche de verre pilé de 6 millimètres d'épaisseur. On lute le creuset et on le place sur un fromage dans un four à vent, qu'on chauffe pro-

gressivement ; on termine par un coup de feu pour bien rassembler le plomb fondu. L'opération a duré environ trois quarts d'heure. On laisse refroidir, on casse le creuset, on frappe le plomb de manière à en faire un prisme, afin de faire tomber toute la scorie, qui doit être bien exempte de grenailles, et on pèse le plomb.

On fait l'essai en double. Le poids des deux culots ne doit pas différer de plus de $0^{gr},100$.

Ce poids, multiplié par 236, fournirait le nombre de calories dégagées par le combustible, si celui-ci n'était formé que de carbone et d'oxygène, — abstraction faite, bien entendu, de sa chaleur de formation.

Mais, comme les combustibles, depuis l'anthracite jusqu'au lignite, contiennent plus ou moins d'hydrogène, dont le pouvoir réducteur s'ajoute à celui du carbone, il en résulte une incertitude sur le multiplicateur à employer ; car 1 gramme de plomb, réduit par l'hydrogène suivant la formule

$$2H + PbO = H^2O + Pb$$

correspondrait à $333^{cal},3$ au lieu de 236. Il faudrait donc augmenter le multiplicateur en même temps que croît la proportion d'hydrogène.

Ser avait proposé pour les houilles le chiffre 268,8, calculé en prenant la moyenne d'un certain nombre d'expériences calorimétriques. Mais ce chiffre lui-même conduit encore à des résultats contradictoires. Ainsi Scheurer-Kestner, en brûlant deux houilles dans le calorimètre, avait trouvé respectivement 8.813 et 8.750 calories ; par l'essai Berthier, il obtint 7.547 calories pour la première, 7.977 pour la seconde. Goutal, en appliquant à des combustibles divers comparativement les deux méthodes de la litharge et de la bombe calorimétrique, a trouvé les chiffres suivants[1] :

Anthracite de Pensylvanie	7.810c	7.484c
Houille anthraciteuse de Commentry..	8.015c	7.650c
Houille demi-grasse d'Aniche.....	8.212c	8.426c
Houille grasse de Roche-la-Molière ...	8.207c	8.482c
Houille à gaz de Montrambert	7.974c	8.268c

1. *Ann. de Chimie analytique*, 1896, p. 17.

L'essai Berthier ne possède donc qu'une valeur très relative et peut quelquefois conduire à de graves erreurs. S'il est encore appliqué, c'est surtout dans les laboratoires dépourvus d'appareils calorimétriques, à cause de sa simplicité d'exécution. Mais il est préférable, dans ce cas, de calculer le pouvoir calorifique ainsi que nous le dirons plus loin, suivant une formule empirique établie d'après les résultats des essais usuels (analyse immédiate).

B. — Calcul d'après la composition chimique

Les analyses élémentaires et les déterminations de pouvoirs calorifiques faites sur un assez grand nombre de combustibles par Mahler et Goutal, au Laboratoire de l'École des Mines, en 1891, ont montré qu'il n'y avait pas, pour les houilles du moins, grand désaccord entre les résultats observés et les résultats calculés d'après les analyses, suivant la règle donnée autrefois par Dulong.

Dulong avait trouvé, d'après les déterminations faites alors, que le pouvoir calorifique d'un composé de carbone, hydrogène et oxygène, et des combustibles en général, en négligeant l'azote, pouvait se calculer, d'après les pouvoirs calorifiques du carbone et de l'hydrogène, par la formule approximative :

$$\text{P. cal.} = 8.080\text{C} + 34.462\left(\text{H} - \frac{0}{8}\right)$$

C, H et O désignant les proportions de carbone, hydrogène et oxygène trouvées par l'analyse sur 1 gramme de combustible, 8080 et 34462 étant les valeurs admises pour les pouvoirs calorifiques du carbone et de l'hydrogène.

La partie à retrancher 0/8 représentait la correction à introduire pour tenir compte de l'oxygène, que l'on pouvait considérer comme déjà combiné avec 1/8 de son poids de l'hydrogène donné par l'analyse.

Arth a introduit un complément pour le soufre :

$$\text{P. cal.} = 8.080\ \text{C} + 34.500\left(\text{H} - \frac{0}{8}\right) + 21.625\ \text{S}$$

En réalité, si l'on remplace dans cette formule les valeurs numériques des pouvoirs calorifiques de l'hydrogène et du carbone par les valeurs les plus exactes que nous connaissions aujourd'hui : (34.500 calories pour 1 gramme d'hydrogène ; 8.140 calories pour 1 gramme de carbone[1]), on obtient, avec les houilles, des nombres peu éloignés de ceux que donne l'expérience au moyen de l'obus calorimétrique.

$$\text{P. cal.} = 8.140\text{C} + 34.500\text{H} - 3.000\,(\text{O} + \text{Az})$$

Les différences extrêmes sont de 2,5 0/0, soit en plus, soit en moins.

Les expériences de Scheurer-Kestner et Meunier-Dollfus, en 1869 et 1885, avaient abouti à des résultats différents, et ils en avaient tiré la conclusion, que : « l'analyse élémentaire d'une houille ne peut pas servir à la détermination de sa chaleur de combustion[2] ».

Bunte[3], au contraire, avait trouvé que la formule de Dulong donnait des nombres fort approchés de la vérité. Cela a été confirmé par les expériences de Mahler et Goutal, du moins pour les houilles.

Pour les lignites, il y a un écart notable. Un semblable écart existe aussi pour les pétroles.

Il est fort admissible, en effet, que tous les corps composés n'aient pas la même chaleur de combustion que la somme de leurs éléments ; car certains composés peuvent s'être produits avec absorption de chaleur. Cela peut se présenter de préférence pour des combinaisons oxygénées, comme il s'en trouve dans les houilles oxydées ou dans les lignites. Il est possible aussi que les états allotropiques des hydrocarbures aient une influence sensible.

On comprend donc fort bien qu'aucune des nombreuses formules proposées par les différents auteurs ne soit susceptible de remplacer exactement la détermination par le calorimètre.

1. Berthelot, *Ann. de Chimie et de Physique*, 1889, t. XVIII, p. 106.
2. *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXI et XXVI ; — *Bull. de la Soc. chim.*, 1883 t. XL, p. 265 ; — *C. R.*, t. C, p. 908 ; t. CVI, p. 941.
3. Bunte, *Recherches sur la chaleur de combustion et le pouvoir calorifique pratique de différentes espèces de combustibles.* Munich, 1879, 1881 et 1882.

C. — Calcul d'après les essais usuels

Dans bien des cas, on peut avoir besoin de connaître le pouvoir calorifique d'une houille et n'avoir pas à sa disposition un calorimètre pour le déterminer. Il serait alors très commode de pouvoir le calculer avec une approximation suffisante en se fondant sur les résultats des essais usuels, par lesquels on trouve les proportions de carbone fixe, de matières volatiles, de cendres et d'humidité d'un combustible.

Après avoir étudié, à ce point de vue, plus de six cents échantillons de houilles d'origines diverses, E. Goutal[1] a reconnu que l'on pouvait arriver d'une façon très satisfaisante au résultat désiré avec la formule suivante :

$$P = 82C + aV.$$

P désigne le pouvoir calorifique ou nombre de calories fournies par 1 kilogramme du combustible, C la proportion de carbone fixe et V la proportion de matières volatiles, en centièmes; a est un coefficient dont la valeur est variable selon la teneur en matières volatiles V′ du combustible supposé pur, c'est-à-dire sans eau ni cendres $\left(V' = V\frac{100}{C+V}\right)$[2].

La valeur de a pour chaque échantillon de houille étudié s'obtient en fixant par une combustion calorimétrique la valeur de P et déterminant par les essais C, V et par suite V′.

En prenant pour abscisses les teneurs en matières volatiles V′ et pour ordonnées les valeurs correspondantes de a, Goutal a construit expérimentalement la courbe représentative de ses nombreux essais (*fig.* 60).

Pour calculer le pouvoir calorifique d'un nouvel échantillon, dont on aura fait les essais de manière à connaître C, V et V′, on se servira de la courbe qui fournira l'ordonnée a d'après l'abscisse V′, et on calculera P par la formule $P = 82C + aV$.

1. *Comptes Rendus*, t. CXXXV, p. 477, 22 septembre 1902.
2. Voir la note de la page 210.

Prenons comme exemple une houille anthraciteuse du Creusot, dont l'analyse élémentaire a donné les résultats suivants :

Carbone fixe	86,70 = C
Matières volatiles	10,05 = V
Cendres	1,45
Eau	1,80

Les matières volatiles du même combustible supposé pur seront données par le simple calcul :

$$V' = \frac{V \times 100}{C + V} = \frac{10,05 \times 100}{86,70 + 10,05} = 10,40$$

D'après la figure 60, le nombre 10,40 pour V′ correspond à une valeur de *a* égale à 129°,5. Remplaçons dans la formule les lettres par leur valeur numérique, nous obtiendrons, comme

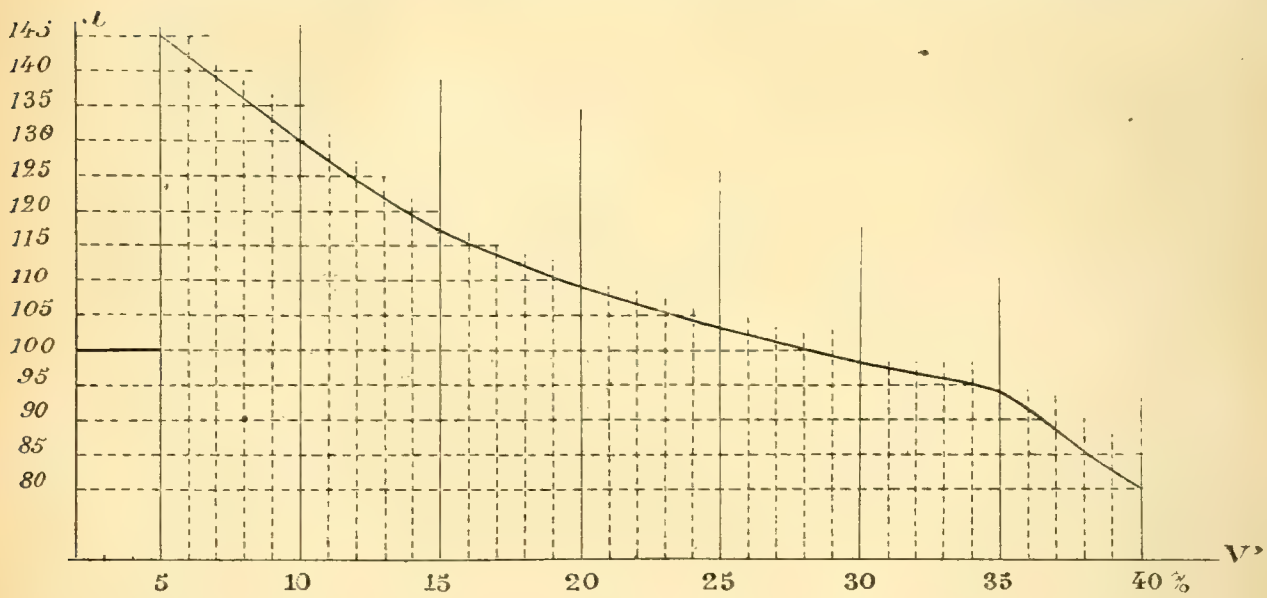

Fig. 60.

pouvoir calorifique de la houille anthraciteuse du Creusot :

$$C = 82 \times 86,7 + 129,5 \times 10,05 = 8.411 \text{ calories.}$$

Le même échantillon de houille a donné au calorimètre 8.404 calories.

L'emploi de la formule de Goutal convient surtout aux houilles, dont les matières combustibles V′ sont comprises entre 5 et 35 p. 100; l'erreur d'appréciation dépasse alors rarement 1 p. 100 de la valeur réelle; elle devient supérieure à 2 p. 100 avec quelques anthracites et quelques houilles

ligniteuses ou oxydées, dont le calorimètre seul permet l'étude.

Le tableau ci-dessous présente quelques chiffres comparatifs obtenus, au calorimètre et par les formules de Dulong et de Goutal, pour des houilles de nature très diverses. Les résultats y sont rapportés au combustible pur.

	CARBONE FIXE	MATIÈRES VOLATILES	POUVOIR CALORIFIQUE		
			AU CALORIMÈTRE	FORMULE DULONG	FORMULE GOUTAL
Anthracite de Pensylvanie.....	97,0	3,0	8.256	8.462	8.380
Houille anthraciteuse de Kébao..	94,8	5,2	8.532	8.528	8.529
— — du Creusot.	89,6	10,4	8.687	8.704	8.68.
— demi-grasse d'Angers....	85,9	14,1	8.656	8.750	8.722
— grasse de Porter.....	80,7	19,3	8.667	8.382	8.740
— — de Ronchamp....	76,8	23,2	8.797	8.678	8.702
— à gaz de Bethume.....	69,6	30,4	8.668	8.654	8.671
— à gaz de Montrambert....	65,7	34,3	8.598	8.407	8.612

Dans le cas des anthracites, a est représenté par une constante égale à 100, et la formule devient : $P = 82C + 100V$.

Pour les teneurs en matières volatiles de :

5 10 15 20 25 30 35 38 40 centièmes

le coefficient a prend successivement les valeurs :

145 130 117 109 103 98 94 85 80 centièmes

On voit que le pouvoir calorifique des matières volatiles (a) décroît à mesure que la proportion de celles-ci augmente.

Le pouvoir calorifique des anthracites purs est, en moyenne, de 8.250 calories; celui des houilles anthraciteuses contenant à l'état de pureté de 5 à 10 centièmes de matières volatiles, est de 8.550 calories; il atteint un maximum pour les charbons, dont la teneur en matières volatiles est comprise entre 10 et 30 p. 100.

Le pouvoir calorifique des houilles augmente donc à mesure que décroît celui de leurs matières volatiles, jusqu'à la teneur limite de 30 p. 100, au-delà de laquelle le pouvoir calorifique des combustibles naturels et celui de leurs matières volatiles diminuent simultanément.

CYANOGÈNE

CAz (= Cy) = 26

C	— 46,16
Az	— 53,84
	100

CYANURES

On ne rencontre pas, dans les opérations analytiques, le cyanogène libre; mais on a affaire à des *cyanures simples* ou *doubles*, sels comparables par leurs propriétés aux chlorures, sauf que HCAz est déplacé plus facilement que HCl, et à des *cyanures complexes*, où l'hydracide est formé de CAz et d'un métal ; les types de ceux-ci sont le *ferrocyanure* et le *ferricyanure* de *potassium*, connus aussi sous les noms de *prussiate jaune* $K^4Fe(CAz)^6$ et *prussiate rouge* $K^3Fe(CAz)^6$.

Ces prussiates sont employés pour les recherches qualitatives dans le but de constater la présence de certains métaux, mais seulement en liqueurs légèrement chlorhydriques, à cause des réactions diverses qu'ils peuvent produire avec les acides azotique et sulfurique et surtout avec les alcalis. Ils ne sont guère utilisés pour les analyses quantitatives.

PROPRIÉTÉS

Les propriétés des cyanures simples sont analogues à celles des chlorures, d'une façon générale; mais ils subissent une facile décomposition par les acides, même faibles, avec odeur particulière d'amandes amères due au dégagement d'acide cyanhydrique HCAz. On doit toujours éviter de se servir de ce caractère, à cause du danger de respirer HCAz, à moins que l'on ne soit assuré qu'il s'agit de simples traces.

Solubilité. — Les cyanures alcalins et terreux sont solubles; leur réaction est alcaline. Les cyanures métalliques, à l'exception de ceux de mercure et d'or, sont peu solubles dans l'eau; mais ils se dissolvent sous forme de cyanures doubles, à la fa-

veur d'un cyanure alcalin. Les sels de fer, de cobalt, de platine, forment des cyanures complexes analogues aux prussiates et dont la plupart sont insolubles.

Le seul cyanure dont l'insolubilité puisse être employée dans les analyses est le cyanure d'argent AgCAz; celui-ci est insoluble dans l'eau et dans l'acide azotique *étendu* et *froid ;* à défaut de l'une de ces conditions, il serait attaqué.

Action de la chaleur. — Les cyanures alcalins et alcalino-terreux résistent bien à la chaleur ; les autres sont décomposés, soit avec dégagement de cyanogène (comme AgCAz et $Hg(CAz)^2$, soit avec formation de paracyanogène, qui reste mêlé au métal libre ou à un carbure métallique.

Action des métalloïdes. — Les cyanures alcalins ou alcalino-terreux, chauffés au contact de l'air ou d'un composé oxydé, absorbent de l'oxygène et se changent en cyanates, par réaction exothermique. On fait fréquemment usage du cyanure de potassium, comme agent réducteur au rouge.

Chauffés avec du soufre ou des polysulfures alcalins, les cyanures sont transformés en sulfocyanures. soit par voie sèche, soit par ébullition :

$$KCAz + S = KCAzS \qquad HgC^2Az^2 + K^2S^3 = HgS + K^2C^2Az^2S^2$$

Le chlore ou l'iode, agissant par voie sèche ou par voie humide sur les cyanures, forme, en général, du chlorure ou de l'iodure métallique avec du chlorure ou de l'iodure de cyanogène (CAzCl ou CAzI).

Action des acides. — L'acide chlorhydrique attaque les cyanures avec dégagement d'acide cyanhydrique, à l'exception du cyanure de mercure ; celui-ci n'est décomposé que par l'acide concentré (jusqu'à la limite $HCl + 7H^2O$).

L'acide azotique concentré attaque tous les cyanures avec dégagement d'azote et d'anhydride carbonique.

L'acide sulfurique concentré donne naissance à du sulfate métallique avec sulfate d'ammonium et oxyde de carbone; étendu, il met en liberté l'acide cyanhydrique.

L'acide carbonique n'agit que sur les cyanures alcalins et alcalino-terreux ; il y a dégagement d'acide cyanhydrique.

Les cyanures doubles stables ne se dédoublent pas sous l'influence des acides minéraux dilués, avec dégagement d'acide cyanhydrique ; mais il y a formation d'un cyanure double d'hydrogène et de métal.

RECHERCHE DES CYANURES

Pour reconnaître la présence des cyanures, nous venons de dire qu'il ne fallait pas, à cause du danger, chercher à dégager l'acide cyanhydrique par un acide fixe pour chercher à en percevoir l'odeur; mais un autre caractère très net est fourni par la réaction suivante.

On prépare une dissolution chlorhydrique de fer, qu'on laisse un peu à l'air pour qu'il se forme du perchlorure, et on y verse la matière proposée en dissolution ou en poudre; on rend le liquide alcalin d'abord, puis finalement chlorhydrique. Il y a alors mise en liberté d'acide cyanhydrique qui, en présence des deux sels ferreux et ferrique, produit du *bleu de Prusse* $(FeC^2Az^2)^3(Fe^2C^6Az^6)^2 + 18H^2O$ ou $Fe^3Fe^4Cy^{18} + 18H^2O$, avec d'autres composés de $FeCy^2$ et Fe^2Cy^6, insolubles dans l'acide chlorhydrique étendu. C'est une réaction caractéristique et sensible même pour des traces de cyanures, du moins en l'absence de sulfocyanates; car, en présence de ces composés, la précipitation est incomplète et de petites quantités de cyanures ne peuvent être retrouvées.

Pour caractériser l'acide cyanhydrique en dissolution, on ajoute un peu de potasse à la liqueur et quelques gouttes d'une dissolution ferroso-ferrique, on chauffe légèrement et l'on acidule finalement par HCl. L'oxyde de fer se dissout et le bleu de Prusse reste en suspension.

Le *sulfate de cuivre* en présence de potasse fournit un précipité, mélange de cyanure et d'oxyde hydraté, que l'acide chlorhydrique en excès transforme en cyanure blanc insoluble. On remarquera que les iodures solubles fournissent, dans les mêmes conditions, une réaction analogue à celle des cyanures.

Le *sulfure d'ammonium* transforme, à chaud, l'acide cyanhy-

drique en sulfocyanate, colorant en rouge les sels ferriques et formant avec les sels de cuivre, en présence d'acide sulfureux, un précipité blanc de sulfocyanate cuivreux (Liebig et Taylor). La réaction peut se faire sur un verre de montre; le sulfhydrate devra être décoloré avant l'addition du sel métallique.

L'*acide picrique* en dissolution dans l'eau (1/250) ajouté à la dissolution d'un cyanure produit sous l'influence de la chaleur une coloration *rouge sang* (Dr Braun). Cette coloration n'est pas toujours immédiate; souvent on ne l'aperçoit qu'après refroidissement du liquide et contact avec l'air. La réaction est très sensible; mais elle ne se produit pas avec l'acide cyanhydrique libre.

Pour caractériser l'acide cyanhydrique en solution même très étendue (1/300.000), Vortman conseille le procédé suivant: neutraliser par un peu de potasse, ajouter quelques gouttes d'une solution d'*azotite de sodium*, un peu de *perchlorure de fer*, puis de l'acide sulfurique étendu en quantité suffisante pour ramener au jaune clair la solution colorée en brun; après ébullition, puis refroidissement, précipiter le fer par l'ammoniaque, filtrer et ajouter au liquide une trace de *sulfure d'ammonium*, qui produit aussitôt une belle coloration violette, passant peu à peu au bleu, au vert, puis au jaune. Cette réaction est basée sur la formation d'un nitroprussiate qui agit sur le sulfure.

Pour les autres caractères, nous renvoyons à ce qui a été dit tome I, page 311.

DOSAGE DU CYANOGÈNE

Le dosage s'opère aisément dans le cas d'une dissolution ne contenant pas d'autre corps, qui puisse donner par l'azotate d'argent un composé insoluble dans l'acide azotique étendu.

On précipite alors à l'état de cyanure d'argent AgCAz, et l'on pèse soit à l'état de AgCAz, dont 100 parties contiennent 19,38 de cyanogène, soit à l'état d'argent réduit, dont 100 parties correspondent à 24,04 de cyanogène.

Cyanures solubles. — *Distillation du cyanogène.* — Pour l'analyse des cyanures simples ou doubles, on peut le plus souvent déterminer le cyanogène par une méthode très simple, indiquée par Heisch. Elle consiste à décomposer le cyanure par H^2SO^4 et Zn et à recevoir le gaz dégagé (HCy) dans une solution d'azotate d'argent. Il se forme un précipité de AgCy qu'on recueille, lave, sèche et pèse.

Avec le *cyanure de mercure* (HgC^2Az^2), il faut ajouter un peu d'acide azotique à l'acide sulfurique pour dégager l'acide cyanhydrique.

Emploi direct de l'azotate d'argent. — On étend la dissolution proposée, et on y verse de l'*azotate d'argent* en petit excès; on agite et on chauffe. Quand le précipité est bien rassemblé et la liqueur claire, on ajoute encore quelques gouttes d'azotate, pour vérifier si la précipitation est complète. Le précipité de AgCAz peut être impur, contenir des sels d'argent, tels que phosphate, carbonate, etc., peu solubles dans l'eau ou dans une liqueur neutre ou alcaline. On ajoute alors dans la liqueur froide, peu à peu pour qu'elle ne s'échauffe pas, un peu d'acide azotique étendu, de manière à avoir une liqueur légèrement acide; au bout de quelques heures, tous les sels sont dissous, à l'exception de AgCAz; on reçoit sur un filtre taré sec, on lave, sèche à 100°, pèse AgCAz et calcule CAz.

Comme vérification, on sépare le précipité, on brûle le filtre, et on mêle ensemble : précipité et cendres (1 p.), carbonate de sodium (2 p.) et un peu de charbon de bois pilé; puis, on fond dans un petit creuset de terre et on coupelle le culot de plomb obtenu, pour prendre le poids du *bouton d'argent.*

On peut aussi se contenter de chauffer au rouge dans un creuset de porcelaine jusqu'à poids constant (quinze minutes environ).

Le poids de l'*argent* sert à calculer CAz une seconde fois. S'il était resté des sels étrangers, par exemple du phosphate d'argent qui n'est pas très aisément soluble dans une liqueur étendue, on trouverait par la pesée de Ag un poids qui ne correspondrait pas au premier dosage.

Lorsqu'on opère sur de l'eau de laurier-cerise ou d'amandes amères, il faut, suivant Feldhaus[1], ajouter de l'ammoniaque jusqu'à forte réaction alcaline (2 à 3 centimètres cubes) après l'addition du sel d'argent, puis rendre aussitôt azotique. Cette modification a pour objet la précipitation du cyanogène existant à l'état de cyanhydrate de benzaldéhyde.

Pour analyser le *cyanure de mercure*, Rose et Finkener le transforment en cyanure de zinc. A la dissolution de cyanure de mercure, on ajoute une solution ammoniacale d'azotate de zinc (2 parties de sel de zinc pour 1 p. de sel de mercure) et, peu à peu, une solution saturée d'hydrogène sulfuré; le sulfure de mercure noir se précipite en premier lieu ; on s'arrête lorsque cette précipitation est complète, c'est-à-dire lorsqu'une nouvelle addition d'acide sulfhydrique ne donne plus qu'un dépôt blanc de sulfure de zinc. Après un quart d'heure de repos, on filtre et lave à l'eau ammoniacale faible. La liqueur filtrée et les eaux de lavage sont additionnées d'azotate d'argent, puis d'acide sulfurique jusqu'à réaction franchement acide. Le cyanure d'argent se précipite, mêlé à un peu de cyanure de zinc ; on le purifie en le chauffant quelque temps à une douce chaleur avec une solution d'azotate d'argent, puis on le recueille sur filtre, on lave, sèche, calcine et pèse l'argent réduit.

Si le cyanure de mercure est à l'état solide, on peut également le calciner en présence d'oxyde de cuivre et recueillir séparément l'azote.

Dosage de CAz *en présence d'autres halogènes* (Cl, Br, I). — S'il y avait, avec les cyanures solubles, des chlorures, bromures ou iodures, le précipité complexe obtenu par l'azotate d'argent pourrait être traité par les procédés d'analyse des matières organiques. Le carbone serait dosé à l'état de CO^2, et l'azote sous forme d'ammoniaque par la méthode Kjeldhal modifiée :

100 parties	de CO^2	correspondent à	59,10	de CAz
100 —	AzH^3	—	à 152,94	— CAz

1. *Zeitschr. f. anal. Chem.*, III, p. 34.

On pourrait également peser après fusion le mélange de chlorure, bromure, iodure et cyanure argentiques, réduire la masse fondue par le zinc en présence d'acide sulfurique étendu, filtrer pour séparer le paracyanure d'argent et l'argent métallique, enfin précipiter dans la liqueur le chlore, le brome et l'iode par le sel d'argent. La différence des poids des précipités fixe le poids du cyanure argentique. *Neubauer* et *Kermer* paraissent avoir ainsi obtenu de bons résultats[1].

L'attaque en tube fermé à 150° pendant une demi-heure, à l'aide d'acide azotique à 1,2 de densité, permet la décomposition du cyanure d'argent seul, les autres halogènes restant insolubles. Le poids du cyanure d'argent s'obtient encore par différence[2].

En présence du chlorure seul, on a également proposé l'ébullition avec HCl du mélange de chlorure et de cyanure préalablement pesé. Le chlore se substituant au cyanogène augmente le poids du produit. On pèse de nouveau ; une augmentation de 9,5 correspond à 27 d'acide cyanhydrique. Cette méthode est peu satisfaisante.

En présence d'acide sulfocyanique. (Voir p. 279).

En présence des acides chlorhydrique, sulfocyanique et ferrocyanhydrique. — W. Borchers recommande le procédé suivant[3] :

On élimine d'abord l'acide ferrocyanique en précipitant le mélange par le sulfate ferrique exempt de chlore. Les sulfates sont précipités dans le liquide filtré par l'azotate de baryum : après nouvelle filtration, on précipite les acides chlorhydrique, cyanhydrique et sulfocyanique par l'azotate d'argent en excès.

Le mélange est recueilli, lavé, puis porté à l'ébullition pendant quelques minutes dans un excès d'acide azotique ($d = 1,37$). Le chlorure d'argent reste seul insoluble, on le sépare par filtration.

Le dosage de l'acide sulfurique dans une portion du filtrat

1. *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, C, I, p. 344.
2. Krant, *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, II, p. 243.
3. *D. Chem. G.*, XIV, 1587.

fournit le soufre correspondant au sulfocyanure, d'où l'on calcule facilement le poids du sulfocyanate.

La détermination de l'argent total permet d'établir, par différence, la quantité d'argent provenant du cyanure seul et, par suite, la quantité d'acide cyanhydrique.

Cette méthode n'est pas d'une rigoureuse exactitude ; car le chlorure d'argent se dissout sensiblement dans les conditions de l'expérience ; elle est néanmoins suffisante pour la pratique industrielle. Nous lui préférons, pour le traitement du précipité argentique complexe, le procédé décrit au chapitre traitant de l'acide sulfocyanique (p. 279).

Cyanures insolubles. — On peut leur appliquer les procédés d'analyse organique ou bien les désagréger par voie humide suivant l'un des procédés ci-après.

Désagrégation par l'azotate d'argent. — S'ils sont décomposables par l'azotate d'argent et l'acide azotique, comme les cyanures doubles de potassium et de nickel, de cuivre, de zinc, etc., on les met en digestion dans une solution étendue d'azotate d'argent et l'on agite fréquemment. Il se forme ainsi un mélange de cyanure d'argent et de cyanure métallique (nickel, etc.). Ce dernier est décomposé à son tour par addition d'un léger excès d'acide azotique et digestion à une douce chaleur, jusqu'à ce que la partie restée insoluble soit devenue d'un blanc pur. On recueille le cyanure d'argent, que l'on pèse sur filtre taré, ou mieux que l'on transforme en argent métallique ; il sera toujours prudent d'y rechercher la présence du métal primitivement uni au cyanogène.

W. With[1] a proposé l'attaque, prolongée cinq heures environ en tube fermé à 100°, par une solution ammoniacale d'azotate d'argent. Les cristaux de cyanure double d'argent et d'ammoniaque sont dissous en chauffant légèrement le contenu du tube dans une capsule ; l'oxyde précipité est séparé par filtration, puis lavé à l'ammoniaque. Le liquide filtré, additionné d'acide azotique, abandonne le cyanure d'argent inso-

1. *Zeitsch. f. analyt. Chem.*, IX, p. 379.

luble, que l'on traite comme ci-dessus. Avec le cobalticyanure de potassium, l'attaque sera faite à 150°.

Désagrégation par le bioxyde de mercure. — Un grand nombre de cyanures simples ou doubles (à l'exception des cobalticyanures) sont décomposés quand on les fait bouillir quelque temps en présence d'oxyde de mercure. La décomposition terminée, on neutralise presque complètement par addition d'acide azotique, on filtre, lave à l'eau chaude, et, dans le liquide, on dose le cyanogène par la méthode de Rose et Finkener (p. 269).

DOSAGE VOLUMÉTRIQUE DES CYANURES

1° *Par l'azotate d'argent seul*[1]. — La méthode est fondée sur ce fait que, dans une solution fortement alcaline, contenant un cyanure, l'addition d'azotate d'argent produit d'abord un cyanure double d'Ag et K soluble ; il ne se fait un précipité permanent que lorsque le cyanure double est complet; à ce moment, la plus petite quantité de solution d'argent produit un précipité blanc par décomposition du cyanure double. Le liquide contient alors 108 parties d'argent pour 52 de cyanogène :

$$2KCAz + AgAzO^3 = AgCAz.KCAz + KAzO^3.$$

La présence de chlorure alcalin n'empêche pas la réaction; le sel double se produit aussi bien dans ces conditions. Quelques auteurs conseillent même l'addition à la liqueur d'une faible quantité de chlorure de sodium ; le chlore ne fournit de précipité permanent qu'au moment où le cyanogène est entièrement à l'état de cyanure double.

Il convient de placer dans le verre à essai l'alcali d'abord, puis l'acide cyanhydrique ou le cyanure, afin de ne pas avoir de perte par volatilisation. Le liquide doit être suffisamment dilué pour ne contenir que 1/100 environ de cyanure pur. Il importe qu'il y ait assez d'alcali pour la réaction; mais il n'en faut pas trop, pour n'avoir pas d'erreur par excès.

1. Liebig, *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXXVII, p. 102.

En employant la solution argentique décinormale ($10^{gr},8$ d'argent au litre), 1 centimètre cube correspond à $5^{mgr},41$ d'acide cyanhydrique. Les résultats obtenus par ce procédé sont un peu plus élevés que ceux fournis par la méthode pondérale exposée plus haut. Il faut l'attribuer au faible excès d'azotate d'argent nécessaire pour produire la réaction finale. On remarquera aussi qu'en présence de cyanure d'ammonium l'ammoniaque mise en liberté dissout du cyanure d'argent.

2° *Par l'azotate d'argent en présence de chromate de potassium*[1]. — Dans une solution faible d'acide cyanhydrique on d'amandes amères, on rend alcalin par addition d'hydrate de magnésie, puis on ajoute une ou deux gouttes de chromate de potassium et ensuite on verse avec la burette une solution décime d'argent, jusqu'à apparition de la coloration rouge. 1 centimètre cube de solution normale décime correspond à $2^{mgr},7$ de HCAz. Ce procédé exige l'absence complète de chlorure; il convient bien à l'étude des liqueurs opaques, telles que les solutions d'amandes amères.

3° *Par le chlorure mercurique*[2]. — A la solution de cyanure placée sur un fond noir, on ajoute une quantité modérée d'ammoniaque; puis on verse avec la burette, peu à peu, en agitant continuellement, une solution de bichlorure de mercure à $13^{gr},56$ par litre, jusqu'à ce qu'il se produise une opalescence permanente. Chaque centimètre cube correspond à $2^{mgr},6$ de cyanogène ou $2^{mgr},7$ d'acide cyanhydrique.

Les résultats sont satisfaisants, même en présence des cyanates ou sulfocyanates des sels alcalins et des composés d'ammoniaque.

4° *Par le sulfate de cuivre*[3]. — La solution de cyanure (500 milligrammes) ou d'acide cyanhydrique (10 centimètres cubes) est étendue à 100 centimètres cubes additionnée de 10 centimètres cubes d'ammoniaque, puis placée sur une feuille de papier blanc.

1. Vielhaber, *Arch. der Pharm.* (3), XIII, p. 408.
2. Hannay, *Journal of the Chemical Society*, 1878, p. 245.
3. Brignet, *Journ. chim. et pharm.*, t. XXXV, p. 168.

On y verse goutte à goutte une solution titrée de sulfate de cuivre à $23^{gr},102$ de sel cristallisé par litre. Chaque goutte produit, en tombant, une coloration bleu céleste, qui disparait par agitation. Mais, plus tard, il se manifeste une coloration rose qui vire ensuite au mauve; à partir de ce moment, on verse plus lentement jusqu'à apparition d'une teinte bleue persistante. Le poids en milligrammes d'acide cyanhydrique est calculé en multipliant par 10 le nombre de centimètres cubes ajoutés.

Les diverses colorations produites successivement enlèvent de la netteté à la réaction finale; il est bon de s'aider en comparant la teinte obtenue à celle fournie par l'addition d'une goutte de la solution cuivrique dans 110 centimètres cubes environ d'ammoniaque étendue.

5° *Par l'iode* (*Fordos et Gelis*). — On sait, par les expériences de Serullas et de Wœhler, que l'iode libre agit sur le cyanure de potassium en donnant :

$$KCAz + 2I = KI + CAzI.$$

L'iodure de cyanogène est incolore ; lorsqu'on ajoute l'iode progressivement, la fin de la réaction est annoncée par la teinte jaune que l'iode en excès donne au liquide. 2 équivalents d'*iode* correspondent exactement à 1 équivalent de cyanogène.

1^{cc} de solution déci-normale d'iode ($12^{g},7$ par litre) correspond à $1^{mg},35$ de HCAz

La coloration jaune de l'iode serait détruite par les alcalis caustiques ou les carbonates alcalins neutres, s'il s'en trouvait dans la dissolution. Aussi est-il nécessaire de les transformer en bicarbonates, qui n'ont pas le même inconvénient. On y arrive aisément en employant de l'eau surchargée d'acide carbonique, par exemple de l'eau de seltz ordinaire.

La présence de sulfures alcalins empêcherait d'appliquer cette réaction.

DOSAGE DES MÉTAUX DANS LES CYANURES

Les cyanures simples ou doubles peuvent être décomposés par l'acide sulfurique concentré, le sulfate de mercure ou le chlorure d'ammonium.

I. **Décomposition par l'acide sulfurique.** — Elle se fait dans un creuset de platine en présence d'une petite quantité d'eau (acide sulfurique, 3 parties ; eau, 1 partie). On chauffe jusqu'à complète expulsion de l'excès d'acide, puis on reprend par l'eau et l'acide chlorhydrique. Les métaux sont séparés par les méthodes ordinaires.

Ce procédé ne convient pas aux sels de mercure dont une partie du métal serait entraînée par volatilisation du sulfate; mais, dans ce cas, l'hydrogène sulfuré précipite très bien le sulfure de mercure dans la solution de cyanure légèrement chlorhydrique ou ammoniacale.

II. **Décomposition par le sulfate mercurique.** — Le cyanure mélangé à 6 parties de sulfate mercurique (neutre ou basique) est chauffé graduellement au rouge dans un creuset de platine jusqu'à poids constant. La solution aqueuse du résidu est étudiée par la méthode générale.

III. **Décomposition par le chlorure d'ammonium.** — On calcine au rouge, dans un courant d'hydrogène, la matière mêlée à 3 parties de sel ammoniac. Un épuisement par l'eau sépare le chlorure alcalin formé du métal réduit. Cette méthode convient surtout à l'étude des cyanures de potassium et de nickel ou de cobalt.

SULFOCYANATES

Les sulfocyanates ont pour formule générale MCAzS. Ils sont presque tous solubles dans l'eau; il y a exception pour le sel d'argent, AgCAzS, le sel cuivreux $Cu^2(CAzS)^2$, le sel mercureux $Hg(CAzS)^2$, le sel de plomb $Pb(CAzS)^2$.

Ils ont une grande tendance à former des sels doubles.

Les *acides* étendus décomposent à froid les sulfocyanates dont les métaux donnent des sulfures solubles dans les acides étendus; il y a mise en liberté d'acide sulfocyanique que l'ébullition dédouble en acide cyanhydrique, acide persulfocyanique $H^2C^2Az^2S^3$, acide carbonique, ammoniaque, sulfure d'ammonium et sulfure de carbone. En présence du zinc ou du fer, on observe un dégagement d'hydrogène sulfuré.

Le *permanganate de potassium* oxyde les solutions acides de sulfocyanate, les transformant en sulfates et cyanures :

$$5KCAzS+3K^2Mn^2O^8+8HAzO^3=5KCAz+5MnSO^4+Mn(AzO^3)^2+6KAzO^3+4H^2O$$

Si les solutions sont alcalines, il y a formation de cyanates et de sulfates.

La chaleur décompose tous les sulfocyanates en azote, cyanogène, sulfure de carbone et soufre. Calcinés en présence de potasse, ils dégagent de l'ammoniaque. Chauffés avec du fer, ils se transforment en cyanures.

Les dissolutions de sulfocyanates donnent un précipité blanc avec les sels d'or ou d'argent et avec le mélange de sulfate de cuivre et de fer.

Elles produisent avec le perchlorure de fer une coloration rouge sang que l'acide oxalique détruit, mais qu'un excès de perchlorure rétablit. La coloration est également détruite par les acides azotique, phosphorique, arsénique, iodique, sulfureux, hydrosulfureux, par l'hyposulfite de sodium et par les tartrates, citrates et malates alcalins. Les alcalis précipitent de l'hydrate ferrique en décolorant la liqueur. Enfin la chaleur diminue considérablement l'intensité de la teinte, qui se manifeste à nouveau par le refroidissement.

L'acide molybdique dissous dans l'acide chlorhydrique donne avec les sulfocyanates une coloration rouge sang, soluble dans l'éther.

DOSAGE DES SULFOCYANATES SOLUBLES

Dosage pondéral. — 1° *Erlenmeyer* oxyde par le permanganate de potassium un poids connu de la matière en dissolution, précipite par le chlorure de baryum l'acide sulfurique produit et pèse le sulfate de baryum[1].

100 parties de $BaSO^4$ correspondent à : 50,643 de HCAzS.

Si la solution contient déjà des sulfates, on doit déterminer d'abord l'acide sulfurique préexistant, par du chlorure de

1. *Jahrb. f. Chem.*, 1859, p. 720.

baryum ajouté au début. L'excès de sulfate de baryum trouvé dans le second essai permet le calcul de l'acide sulfocyanique.

2° *Phipson* additionne la solution acidulée d'un mélange de sulfate de cuivre et de sulfate ferreux. Le précipité blanc de sulfocyanate cuivreux est recueilli sur filtre taré et pesé après dessiccation à 115° [1] :

100 de $Cu^2(CAzS)^2$ répondent à : 48,5 de $(HCAzS)^2$.

Comme le sel cuivreux contient encore dans ces conditions une certaine quantité d'eau, que l'on ne peut chasser complètement sans décomposition, il est préférable de le transformer en sulfure par fusion avec du soufre dans un creuset fermé (Rivot) ou dans un courant d'hydrogène :

100 de Cu^2S répondent : 74,31 de HCAzS.

L'emploi du sel de cuivre est particulièrement avantageux pour l'étude des eaux obtenues dans la condensation des gaz combustibles et ammoniacaux, où l'on trouve des chlorure, sulfure, hyposulfite, sulfite, cyanure, ferrocyanure, sulfocyanate, etc. Dans ce cas, on évapore 50 centimètres cubes à siccité et on chauffe le résidu pendant quatre heures à 100°. Un épuisement par l'alcool, suivi d'une évaporation et d'une reprise par l'eau, fournit un liquide où l'on précipite le sulfocyanate par l'acide sulfureux et le sulfate de cuivre.

Au lieu de peser le sel sous forme de sulfure, on peut redissoudre dans l'acide azotique et précipiter par la soude caustique :

100 de CuO donnent : 74,31 de $(HCAzS)^2$.

3° Lorsque la solution ne contient pas d'autres acides précipitables par le sel d'argent, on peut effectuer la précipitation en liqueur faiblement azotique, sous forme de sulfocyanate d'argent blanc, que l'on recueille sur filtre taré :

100 parties de sulfocyanate donnent : 35,54 de HCAzS

Dosage volumétrique. — 1° On emploie une solution titrée d'azotate d'argent, que l'on verse jusqu'à décoloration dans la

1. *Chem. News*, XXIX, p. 160.

liqueur, faiblement azotique, rougie par addition de sulfate ferrique :

1^{cc} d'azotate d'argent décinormal répond à : 5^{mg},9 de HCAzS

Il est préférable d'ajouter un excès de solution titrée d'argent et de revenir en arrière avec une solulion titrée de sulfocyanate d'ammonium. La fin de la réaction se caractérise alors par une teinte rouge persistante.

Ce procédé est inapplicable en présence des chlorures, bromures et iodures.

2° L'emploi d'une solution titrée de permanganate, en présence d'acide sulfurique, permet la détermination des sulfocyanates mélangés de chlorures, bromures et cyanures, etc.

On prépare tout d'abord une liqueur de sulfocyanate de force connue, en dissolvant environ 10 grammes de sulfocyanate d'ammonium dans 1 litre d'eau et titrant, comme il est indiqué ci-dessus, à l'aide d'une solution d'argent.

On dissout, d'autre part, 8 grammes de permanganate de potassium dans un litre d'eau et on établit la concordance entre les liqueurs de sulfocyanate et de permanganate.

On prélève pour cela 5 centimètres cubes de sulfocyanate que l'on étend à 100 centimètres cubes avec de l'eau distillée ; on ajoute 10 centimètres cubes d'acide sulfurique, puis, avec une burette graduée, le permanganate jusqu'à coloration rose persistante. Il est alors facile de calculer à combien d'acide sulfocyanique correspond 1 centimètre cube de permanganate.

Pour l'essai d'un sulfocyanate, il suffit d'en dissoudre un poids déterminé dans 100 centimètres cubes d'eau, d'ajouter 10 centimètres cubes d'acide sulfurique, puis, goutte à goutte, à l'aide d'une burette, la liqueur permanganique titrée jusqu'à coloration rose persistante.

En remplaçant l'acide sulfurique par l'acide chlorhydrique, ce qui n'entrave pas la réaction, on peut contrôler le chiffre trouvé volumétriquement, par la précipitation de l'acide sulfurique formé à l'aide de chlorure de baryum.

En présence d'acide chlorhydrique ou d'acide cyanhydrique. — Si l'on veut déterminer cet acide en même temps que l'acide sulfocyanique, il faut diviser la solution en deux parties ; dans l'une on précipite ensemble les deux acides par l'azotate d'argent et l'on pèse les sels d'argent obtenus ; dans l'autre, on dose volumétriquement l'acide sulfocyanique seul, et l'on calcule le poids du sulfocyanate d'argent, sachant que 100 d'acide sulfocyanique correspondent à 281,35 de sulfocyanate. On obtient par différence le poids du chlorure ou du cyanure d'argent mélangé au précipité.

En présence des acides chlorhydrique et cyanhydrique. — Après avoir séparé les trois acides des bases ou acides qui les accompagnent, en les précipitant par l'azotate d'argent, on pèse le mélange formé de : AgCAzS + AgCAz + AgCl.

On redissout dans l'ammoniaque une partie du précipité, soit la moitié par exemple, et on dose volumétriquement, par le permanganate, le sulfocyanate seul, après avoir rendu la solution chlorhydrique. On peut, après filtration, précipiter l'acide sulfurique par le chlorure de baryum, ce qui fournit un contrôle du premier chiffre ; car 100 de AgCAzS correspondent à 71,244 de $BaSO^4$.

Retranchant du poids total des trois sels d'argent celui du sulfocyanate d'argent, on obtient par différence : AgCl + AgCAz.

Dans une autre partie du précipité, on détermine l'azote par la méthode de Kjeldhal, en opérant comme suit :

Un gramme au moins du mélange est placé dans une capsule en platine de 10 centimètres de diamètre et de 5 centimètres de hauteur ; on ajoute 15 centimètres cubes d'acide sulfurique de Nordhausen, 750 milligrammes de mercure, on recouvre d'un entonnoir et on chauffe au voisinage de l'ébullition. La dissolution se fait rapidement, on maintient vers 100° quelque temps encore. Après refroidissement, on lave l'entonnoir extérieurement et intérieurement, on transvase dans un ballon d'un litre, on lave soigneusement la capsule et l'on étend à 300 centimètres cubes environ. Enfin, on distille l'ammoniaque dans de l'acide sulfurique titré, en observant les

précautions décrites page 138. Il est prudent de faire une expérience à blanc en employant les mêmes volumes de réactifs. On retranchera, au besoin, la quantité d'ammoniaque ainsi obtenue du chiffre fourni par le traitement du précipité argentique.

L'azote total se calculera en milligrammes en multipliant par 14 le nombre de centimètres cubes d'acide normal neutralisé. De ce chiffre il faudra retrancher l'azote fourni par le sulfocyanate d'argent, dont la détermination volumétrique est indiquée plus haut. On sait que 100 parties de sulfocyanate contiennent 8,4337 d'azote. La différence représente l'azote du cyanure d'argent; en le multipliant par 10,4477, on obtient le poids du cyanure d'argent.

Enfin le chlorure d'argent est obtenu, soit par différence en retranchant du poids total le cyanure et le sulfocyanate, soit directement à condition d'avoir préalablement oxydé dans la liqueur primitive le sulfocyanate à l'aide de permanganate en liqueur sulfurique et ensuite chassé l'acide cyanhydrique par l'ébullition en présence de zinc, en précipitant le chlore par l'azotate d'argent[1]. On peut craindre, en appliquant cette dernière méthode, une perte sensible d'acide chlorhydrique par entraînement.

Sulfocyanates insolubles. — Les sulfocyanates insolubles sont traités par la méthode de Kjeldhal; l'azote obtenu permet de calculer l'acide sulfocyanique :

100 parties d'azote correspondent à 421,43 d'acide sulfocyanique.

FERROCYANURES

Les ferrocyanures ont pour formule générale M^4FeCy^6.

Ceux des métaux alcalins sont solubles, neutres, incolores lorsqu'ils sont anhydres, jaunes lorsqu'ils sont hydratés. Les ferrocyanures alcalino-terreux sont blancs et peu solubles, enfin les ferrocyanures des métaux lourds sont généralement insolubles, doués de couleurs parfois caractéristiques qu'on utilise dans les recherches qualitatives.

1. P.-L. Jumeau, *Bulletin de la Soc. chim.*, 3e sér., t. IX, p. 346.

Action de la chaleur. — Par la calcination, les ferrocyanures anhydres dégagent de l'azote accompagné parfois de cyanogène, et abandonnent un résidu formé de carbure de fer mêlé soit à un cyanure alcalin (K), soit à un autre carbure (Pb) ou à un métal libre (Ag). Les ferrocyanures humides produisent dans les mêmes conditions de l'acide cyanhydrique, de l'anhydride carbonique, de l'ammoniaque et laissent un résidu de carbures.

Action des acides. — L'acide sulfurique concentré les décompose à 100° avec dégagement d'oxyde de carbone mêlé de gaz sulfureux et carbonique et d'azote.

L'acide sulfurique étendu donne de l'acide cyanhydrique.

L'acide azotique concentré dégage du cyanogène, de l'azote, de l'anhydride carbonique et produit des azotates. Étendu et chaud, il transforme les ferrocyanures en ferricyanures et nitroferricyanures.

Les acides étendus décomposent les ferrocyanures avec mise en liberté d'acide ferrocyanhydrique.

L'acide sulfhydrique agit de même, lorsque le métal dont ils sont constitués est précipitable à l'état de sulfure.

Action des alcalis. — Les ferrocyanures insolubles sont décomposés par ébullition avec un alcali caustique; l'acide se combine à l'alcali en produisant un ferrocyanure soluble; la base est généralement précipitée (Voir t. I, p. 222).

Action des oxydants. — Le chlore, le brome, le permanganate, le bichromate de potassium, etc., convertissent les ferrocyanures en ferricyanures $M^6(FeCy^6)^2$. Cette transformation est mise à profit pour le dosage volumétrique de l'acide ferrocyanhydrique.

Ferrocyanures solubles. — Les caractères analytiques des ferrocyanures solubles sont résumés tome I, page 312, et la détermination des ferrocyanures insolubles tome I, page 222.

DOSAGE VOLUMÉTRIQUE

La détermination volumétrique de l'acide ferrocyanhydrique peut se faire par oxydimétrie ou par alcalimétrie.

Procédés oxydimétriques. — *Emploi du permanganate de potassium* (*E. de Haën*). — La solution décinormale de permanganate oxyde, par centimètre cube, $42^{mgr},2$ de ferrocyanure de potassium $K^4FeCy^6 + 3H^2O$ ou 21^{mgr}, 6 d'acide ferrocyanhydrique H^4FeCy^6. On la contrôle à l'aide d'une solution de ferrocyanure de potassium pur à 20 grammes par litre.

On verse dans une fiole cylindrique, placée sur un fond blanc ou dans une capsule de porcelaine, 10 centimètres cubes de la solution titrée de ferrocyanure (200 milligrammes de sel); on ajoute 250 centimètres cubes d'eau, on acidule fortement par l'acide sulfurique et l'on ajoute goutte à goutte le permanganate titré jusqu'à coloration rose.

La même opération, faite sur la dissolution du ferrocyanure à essayer, fournit sa teneur en acide ferrocyanhydrique.

Gintl a proposé l'addition d'une très faible quantité de perchlorure de fer à la solution de ferrocyanure, ce qui produit une teinte vert bleuâtre, disparaissant dès que le ferrocyanure est complètement transformé[1].

Emploi du chromate (Meyer). — Une dissolution titrée de chromate de potassium peut servir à la place du permanganate; elle sera ajoutée jusqu'à ce qu'une goutte de perchlorure de fer ne colore plus en vert ou en bleu, mais en brun[2].

Procédé alcalimétrique. — Rappelons encore un procédé rapide de dosage du ferrocyanure de potassium indiqué par Zaloziecki[3]. Il consiste à faire bouillir la solution neutre de ferrocyanure avec du carbonate de zinc, en faisant passer dans la liqueur un courant de gaz carbonique. Il se produit du ferrocyanure de zinc et du carbonate de potassium suivant la réaction :

$$K^4FeCy^6 + 2ZnO + 2CO^2 = Zn^2FeCy^6 + 2K^2CO^3.$$

L'alcalinité, due au carbonate alcalin, est déterminée dans le liquide filtré à l'aide d'une solution acide titrée.

Présence des matières organiques. — Pour déterminer le ferro-

1. *Zeitschr. fur analyt. Chem.*, VI, p. 446.
2. E. Meyer, *Zeitschr. fur analyt. Chem.*, VIII, p. 508.
3. *D. chem. Ges.*, 23, Ref. 596.

cyanure qui se trouve dans les bains de teinture en présence de matières organiques, le permanganate est inutilisable. *H. Rheineck* conseille l'emploi d'une solution de fer au maximum, ajoutée jusqu'à production d'un précipité floconneux de bleu de Prusse[1]. La solution ferrique est titrée à l'aide de ferrocyanure de potassium.

Cette méthode fournit des résultats approchés, suffisants pour les usages industriels.

Présence d'acide sulfocyanique. — I. Comme l'acide sulfocyanique réduit le permanganate, E. Bohling a proposé, en présence de cet acide, la précipitation du ferrocyanogène seul par une solution titrée de sulfate de cuivre, ajoutée jusqu'à ce qu'une bande de papier à filtre plongée dans le liquide ne se colore plus en bleu au contact d'une solution de chlorure ferrique[2]. On fait usage d'une solution de sulfate de cuivre à 10 grammes par litre, que l'on titre avec du ferrocyanure de potassium (4 grammes par litre). Si le mélange à essayer contient des sulfures alcalins (reconnaissables par le nitroprussiate), il est indispensable de les décomposer par ébullition avec du carbonate de plomb ; après filtration, on additionne d'acide sulfurique et l'on peut titrer sans inconvénient par le sel de cuivre.

II. Un autre procédé, plus pénible il est vrai, mais susceptible d'une plus grande précision, surtout dans le cas des mélanges complexes provenant du gaz d'éclairage, consiste à précipiter l'acide ferrocyanhydrique en solution légèrement acidulée, sous forme de bleu de Prusse, par addition de perchlorure de fer. Le composé insoluble ainsi formé est lavé, puis désagrégé, soit par un alcali bouillant, soit par l'oxyde mercurique, comme il est dit ci-après (ferrocyanures insolubles).

Voici comment *Knublauch* conseille d'opérer[3] : sécher 200 à 250 grammes de la matière à basse température (50°-60° pendant plusieurs heures), la pulvériser finement et prélever

1. *Chem. Centralbl.*, 1871, p. 778.
2. *Polytech. Notizblatt.*, XVI, p. 81.
3. *Ding. Journ.*, 273, 563.

10 grammes, qu'on traite par 50 centimètres cubes d'une solution de potasse à 10 0/0. Après quinze heures de contact avec agitation fréquente, étendre à 255 centimètres cubes, agiter, filtrer, prélever 100 centimètres de liqueur (4 grammes) et les verser dans une solution chaude et acide de perchlorure de fer (60 grammes Fe^2Cl^6, 200 centimètres cubes de HCl par litre). Le précipité de bleu de Prusse est filtré, puis lavé rapidement. Il est ensuite désagrégé par 20 centimètres cubes de potasse à 10 0/0. On étend à 250 centimètres cubes, on sépare les sulfures par agitation avec le carbonate de plomb, si le nitro-prussiate a démontré leur présence et après acidification par H^2SO^4, on titre par le sel de cuivre (Bohling) ou le permanganate (de Haën).

III. Une méthode satisfaisant à la fois aux deux conditions de précision et de rapidité est fondée sur ce fait que, lorsqu'on traite une solution acidulée de ferrocyanure alcalin impur par le permanganate de potassium, le ferrocyanure de potassium *seul* est transformé en ferricyanure, que l'on peut réduire ensuite sous l'influence du protoxyde de fer en présence d'un alcali et titrer *seul* en dernier lieu par le permanganate.

Un poids déterminé du ferrocyanure à essayer (3 grammes environ) est dissous dans de l'eau acidulée par H^2SO^4; on y verse une solution saturée de permanganate jusqu'à coloration rouge persistant plusieurs minutes. Après une demi-heure de repos, on verse un grand excès de soude caustique, et on porte à l'ébullition en agitant continuellement. On ajoute peu à peu une solution chaude de sulfate ferreux à 10 pour 100 jusqu'à ce que le précipité devienne noir par formation d'oxyde magnétique. Après refroidissement, on étend à un volume déterminé et on en prélève une partie, où l'on dose l'acide ferrocyanhydrique par le permanganate titré, après avoir acidulé par H^2SO^4. Les résultats sont exacts à 2 millièmes près[1]. Pour faciliter les calculs dans le cas de nombreux essais, on prépare une solution de permanganate, dont chaque centimètre cube corresponde

1. Tchermac, *Dictionnaire de chimie pure et appliquée. Supplément*, Ire partie, p. 598.

à 10 milligrammes de $K^4FeCy^6 + 3H^2O$ ($0^{gr},7493$ de permanganate par litre).

IV. Enfin nous signalerons, comme propriété pouvant être mise à profit, l'insolubilité du ferrocyanure de potassium dans l'alcool aqueux. Cette méthode de séparation est applicable dans le cas des eaux-mères de fabrication des prussiates, contenant au moins 15 0/0 de ferrocyanure.

On fait couler 10 centimètres cubes de la solution dans 70 centimètres cubes d'alcool à 95°, additionné au préalable d'un peu d'acide acétique. Le ferrocyanure se précipite sous forme de poudre cristalline, qu'on lave par de l'alcool à 90°. On sèche à 100° sur le filtre, on dissout dans l'eau et on titre par le permanganate.

Ferrocyanures insolubles. — I. Le ferrocyanure insoluble dans l'eau est décomposé à l'aide d'une solution alcaline bouillante. On titre par le permanganate la solution acidulée.

II. En suivant la méthode de désagrégation indiquée par Rose (ébullition de quelques minutes en présence d'oxyde de mercure), tout le cyanogène des bleus de Prusse se transforme en cyanure de mercure soluble, que l'on sépare par filtration, après avoir presque complètement neutralisé la liqueur avec de l'acide azotique. Le cyanogène est dosé sous forme de cyanure d'argent en observant les précautions indiquées page 208. Le peroxyde de fer, mêlé à l'oxyde de mercure en excès, peut être déterminé directement en chauffant graduellement au rouge le précipité resté sur le filtre.

FERRICYANURES

Les ferricyanures ont pour formule générale $M^6(FeCy^6)^2$.

Ceux des métaux alcalins sont neutres, solubles dans l'eau, d'une couleur rouge ; lorsqu'ils sont cristallisés, leur solution est rouge verdâtre. Les ferricyanures alcalino-terreux sont également solubles dans l'eau. Presque tous ceux des métaux lourds sont peu solubles ou insolubles.

Action de la chaleur. — Les ferricyanures dégagent, par calcination, de l'azote et du cyanogène et donnent généralement un résidu de carbure métallique et de cyanure alcalin.

Action des acides. — L'acide sulfurique concentré et chaud les décompose avec production d'oxyde de carbone et formation de sulfates métalliques.

L'acide azotique les transforme en azotates et nitroferricyanures.

L'acide chlorhydrique décompose des ferricyanures alcalins avec dépôt de ferricyanures ferreux (bleu de Turnbull) $Fe^3 (Fe\,Cy^6)^2$.

L'acide sulfhydrique agissant sur leurs dissolutions produit un ferrocyanure avec dépôt de soufre accompagné parfois de sulfure métallique.

Action des alcalis. — Une ébullition prolongée avec la potasse produit une réduction partielle du ferricyanure en ferrocyanure. La réduction est totale si l'on ajoute un corps réducteur, tel que le sucre de raisin (Boudault).

L'ammoniaque agit de la même manière, mais avec moins d'énergie ; il se dégage de l'azote.

Action des réducteurs. — En présence d'acide oxalique, les solutions alcalines de ferricyanures se transforment presque aussitôt en carbonates. Les solutions acides ne sont pas altérées.

L'antimoine, l'arsenic, le bismuth, l'étain, le plomb, le fer, le zinc réduisent également les ferricyanures dissous.

Les oxydes métalliques tendent à se suroxyder en produisant un ferrocyanure.

Les acides sélénhydrique et tellurhydrique, l'hydrogène phosphoré, l'hydrogène arsénié, l'hydrogène antimonié, produisent aussi une réduction sensible.

Il y a réduction des ferricyanures par l'acide phosphoreux et les hypophosphites, qui se transforment en acide phosphorique et phosphates ; l'acide sulfureux et les sulfites donnent de l'acide sulfurique et des sulfates.

Toutes les réductions sont particulièrement sensibles en

liqueurs alcalines; le phosphore, le soufre, l'iode, le cyanure de potassium, l'amidon, l'alcool et même le papier sont alors oxydés vigoureusement; l'indigo est immédiatement bleui.

Recherche. — Nous avons indiqué (t. I, p. 312) les caractères analytiques principaux des ferricyanures solubles, et (t. I, p. 222) ceux des ferricyanures insolubles.

DOSAGE

Ferricyanures solubles. — Deux procédés volumétriques ont été proposés pour la détermination des ferricyanures.

I. *Méthode oxydimétrique.* — La dissolution de ferricyanure est d'abord réduite, soit par l'oxyde de plomb ou le sulfate ferreux en présence de la potasse, soit par l'amalgame de sodium en solution neutre ou alcaline. Les deux premiers réducteurs exigent l'ébullition; le dernier, conseillé par Gintl, agit à froid en dix minutes. Dans tous les cas, le ferrocyanure produit est évalué à l'aide d'une solution titrée de chromate ou de permanganate.

Le procédé le plus commode est celui du sulfate ferreux, dont la solution concentrée est ajoutée peu à peu à la dissolution alcaline bouillante du ferricyanure. Il se forme d'abord un précipité jaune de peroxyde, qui devient gris noir en se transformant en oxyde magnétique. Après refroidissement, on étend à un volume connu et l'on prélève par filtration une partie aliquote du liquide trouble, que l'on additionne d'acide sulfurique en excès; on y dose par le permanganate de potassium le ferrocyanure produit.

1^{cc} de permanganate déci-normal correspond à 21^{mgr},5 d'acide ferricyanhydrique $H^6Fe^2(CAz)^{12}$.

II. *Méthode iodométrique.* — Ce procédé, indiqué par Lenssen et modifié par Mohr[1], est basé sur la transformation du ferricyanure en ferrocyanure sous l'action de l'acide chlorhydrique et de l'iodure de potassium. Dans cette réaction, pour chaque

1. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CV, p. 62.

équivalent de ferricyanure, un équivalent d'iode est mis en liberté.

$$H^6(FeCy^6)^2 + 2HI = 2H^4FeCy^6 + 2I$$

En déterminant, à l'aide d'une solution titrée d'hyposulfite, l'iode ainsi séparé, on déduit la quantité de ferricyanure. Mais la réaction est plus ou moins complète suivant la concentration des réactifs. Mohr a perfectionné la méthode, en évitant la formation d'acide ferrocyanhydrique libre par addition de sulfate de zinc. Le ferrocyanure de zinc ne subissant aucune décomposition par l'iode, les résultats deviennent plus certains.

La substance pesée est dissoute, puis traitée par l'iodure de potassium cristallisé, l'acide chlorhydrique en quantité modérée et un excès d'une solution de sulfate de zinc pur. Au bout de quelques minutes, on ajoute du bicarbonate de sodium en léger excès et l'on dose par l'hyposulfite en présence d'empois d'amidon l'iode mis en liberté (t. I, p. 819).

Un centimètre cube d'hyposulfite déci-normal correspond à $21^{mgr},5$ d'acide ferricyanhydrique ou $32^{mgr},9$ de ferricyanure de potassium

Ferricyanures insolubles. — On les désagrège par une solution bouillante de potasse, on ajoute du sulfate ferreux et l'on dose par le permanganate le ferrocyanure soluble, formé par transformation du ferricyanure insoluble.

CHLORE

Cl = 35,5 [1]

Le chlore se rencontre, dans la nature, en combinaison avec le sodium, le potassium, le magnésium, le calcium, le cuivre, le plomb, l'argent, etc. ; c'est un élément très répandu. L'eau de mer en renferme de grandes quantités à l'état de chlorure de sodium, qui forment également de puissants dépôts dans le sol sous la forme de sel gemme. Le chlorure de potassium et celui de magnésium se rencontrent aussi en quantités notables, mais beaucoup moins importantes, dans le gîte de Stassfurt par exemple.

Propriétés. — Gaz jaune verdâtre, à odeur caractéristique, forte et irritante. Densité par rapport à l'air = 2,458 à 0° ; maximum 2,48 + à 20°. Densité par rapport à l'hydrogène = 35,37 (Stas). 1 litre de gaz à 0° et 0^m,760 pèse 3^{gr},16.

Il se liquéfie à 0° sous une pression de 6 atmosphères ; à 12°,5 sous une pression de 8,5 atmosphères.

Son maximum de solubilité dans l'eau atteint à peu près 3 volumes aux environs de 8° ; elle n'est plus que de 2,5 volumes à la température ordinaire.

Au spectroscope, il ne fournit pas de spectre primaire, mais il donne avec l'étincelle un spectre de lignes, représenté tome I, page 131.

Il fait partie du groupe des gaz incombustibles, absorbables par la potasse. Son existence à l'état libre est incompatible, sous l'influence de la lumière, avec celle de l'hydrogène et de tous les gaz hydrogénés, en général.

1. 35,5 est le nombre ordinairement admis pour le poids atomique du chlore ; les expériences de Stas conduisent au nombre 35,46 avec O = 16.

ACIDE CHLORYDRIQUE

$HCl = 36,50$	Cl....	97,26
	H.....	2,74
		100,00

Gaz incolore à la température et à la pression ordinaires, à odeur piquante et forte; absorbant l'humidité de l'air, où il donne d'épaisses fumées blanches; très soluble dans l'eau (503 vol. à 0°, 442 vol. à 20°, 343 vol. à 60°).

Un courant de gaz HCl dans une solution aqueuse du même gaz refroidi entre — 22° et — 25°, donne naissance à des cristaux d'un hydrate bien défini : $HCl + 2H^2O$. Il paraît exister d'autres hydrates moins bien définis, de composition variable avec la température et la pression répondant à peu près aux formules suivantes :

$HCl + 3H^2O$	$D = 1,21$	solution saturée à froid
$HCl + 4H^2O$	$D = 1,162$	solution saturée maintenue à 100°
$HCl + 6H^2O$	$D = 1,11$	solution abandonnée à l'air humide
$HCl + 8H^2O$	$D = 1,10$	produit de la distillation à 110°

CHLORURES MÉTALLIQUES

Caractères. — La plupart des chlorures métalliques sont solubles dans l'eau. Quelques-uns sont insolubles ou très peu solubles, notamment le chlorure d'argent et les protochlorures de mercure, de cuivre, d'or, d'iridium et de platine. Le chlorure de plomb, peu soluble à froid, se dissout d'une façon très notable dans l'eau chaude ou dans l'eau contenant une certaine quantité de sel ammoniac, de chlorure de sodium, etc.

Les chlorures solubles sont caractérisés par le précipité qu'ils donnent avec un sel d'argent. Il se fait, par l'addition d'azotate d'argent, un précipité blanc, caillebotté, insoluble dans l'acide azotique étendu. Ce précipité est un peu soluble dans le même acide concentré, surtout à chaud; il l'est davantage dans l'acide chlorhydrique, surtout vers 100°. Il est très

rapidement et complètement dissous par l'ammoniaque, par les hyposulfites et par les cyanures alcalins. Il est dissous en proportions notables par le sel ammoniac, les chlorures alcalins et tous les chlorures métalliques en solutions concentrées.

Le précipité blanc de chlorure d'argent prend très vite au soleil et assez vite à la lumière diffuse une coloration violette, et tourne ensuite au gris foncé ou au noir; il perd alors progressivement sa solubilité dans l'ammoniaque. On lui rend sa couleur et ses propriétés primitives en traitant le chlorure violet ou noirci par l'eau de chlore ou l'eau régale très étendue.

L'évaporation à sec des chlorures solubles donne généralement lieu à une décomposition partielle; il y a perte d'acide chlorhydrique et il reste un mélange de chlorures et d'oxydes, qui ne se dissout plus intégralement dans l'eau. Les oxychlorures restés insolubles dans l'eau peuvent être dissous par l'acide chlorhydrique. Les chlorures alcalins et ceux de calcium, de strontium et de baryum restent seuls inaltérés à la suite de l'évaporation et même d'une calcination ménagée.

Les chlorures solubles sont entièrement décomposés par l'acide sulfurique employé en excès et soumis à une évaporation lente; on peut, en général, obtenir ainsi, sans perte, la transformation des chlorures en sulfates; mais les pertes par volatilisation pourraient se produire, si la quantité d'acide sulfurique était insuffisante pour former au moins des sulfates neutres.

Les chlorures peu solubles sont plus difficilement transformés; ceux d'argent et de plomb le sont d'une manière incomplète, et les perchlorures d'étain et de mercure sont à peine attaqués.

RECHERCHE QUALITATIVE

Le dégagement de vapeurs chlorhydriques peut servir de caractère qualitatif pour reconnaître les chlorures plus ou moins volatils ou décomposables par évaporation; les vapeurs deviennent épaisses à l'approche de l'ammoniaque.

Si l'on a mêlé à la matière du bioxyde de manganèse, l'acide sulfurique produit un dégagement de chlore, qu'on peut reconnaître à sa couleur, à son odeur suffocante, à son action sur les iodures et à la décoloration qu'il produit sur un papier humide, bleui par l'indigo ou par le tournesol.

Les chlorures métalliques insolubles sont décomposés par les carbonates alcalins, d'une manière lente et incomplète par voie humide, mais au contraire rapidement et complètement par fusion.

L'opération se fait, d'habitude, en mêlant le chlorure avec 4 parties de carbonate de sodium pur ou d'un mélange plus fusible, formé de carbonates de sodium et de potassium purs en parties égales, plaçant dans un creuset de platine et recouvrant le mélange d'une couche des mêmes carbonates ; on chauffe tout d'abord celle-ci vivement par le haut, afin d'empêcher les pertes de chlorures par volatilisation ; on continue en chauffant tout le creuset jusqu'à fusion complète. Lorsqu'on reprend par l'eau après refroidissement, on dissout les chlorures alcalins et on laisse insolubles les carbonates ou les oxydes métalliques.

Après la conversion des chlorures insolubles en chlorures alcalins solubles dans l'eau, comme la liqueur filtrée et étendue renferme un excès de carbonates alcalins, il faut d'abord l'acidifier légèrement par l'acide azotique; on ajoute ensuite de l'azotate d'argent et on voit se former le précipité blanc de *chlorure d'argent*, qui a la propriété de se rassembler par une agitation un peu vive, de se colorer assez vite en violet par l'action de la lumière, de se dissoudre très rapidement par l'ammoniaque et de se précipiter de nouveau, lorsqu'on sature l'ammoniaque de cette solution par l'acide azotique.

Ces propriétés ne permettraient de confondre un chlorure qu'avec un bromure ou un cyanure. Nous reviendrons sur la manière de les différencier ; observons cependant tout de suite qu'un cyanure se reconnaîtrait aisément à l'odeur de sa dissolution, surtout rendue acide, et à la réaction que donnerait un sel ferreux mêlé de sel ferrique en présence d'un sel alcalin ;

ce liquide, acidifié par l'acide chlorhydrique, donne naissance aussitôt à un précipité ou à une coloration bleue (bleu de Prusse), lorsqu'on le mêle à une solution de cyanure, même très étendue.

L'*essai au chalumeau* se fait assez rarement pour reconnaître qualitativement la présence du chlore; on emploie alors le procédé donné par Berzélius, fondé sur ce que les composés du cuivre, en général, chauffés dans la flamme extérieure du chalumeau, colorent la flamme en vert, tandis que le *chlorure* de cuivre lui donne une belle coloration *bleue*, tirant sur le pourpre. On prépare une perle avec du sel de phosphore et de l'oxyde de cuivre en poudre, en quantité suffisante pour rendre la perle opaque, puis cette perle est présentée, au bout du fil de platine, au bord de la flamme; on observe la coloration verte; on met aussitôt la perle demi-fondue en contact avec la poudre à essayer pour chlorure, de manière à ce qu'elle en emporte une certaine quantité, et on chauffe de nouveau dans la flamme oxydante; la flamme voisine de la perle est, pendant quelque temps, bleu d'azur avec une bordure pourpre et un peu de vert plus loin. Peu à peu elle devient verte. Si l'on prend alors une nouvelle quantité de matière, on voit se reproduire, en chauffant, la même coloration bleue, caractéristique du chlorure.

Ce caractère n'est pas très sensible. Il peut, d'ailleurs, être masqué par d'autres colorations, notamment par celle du sodium; il importe donc d'éviter que la matière renferme des sels de sodium avec les chlorures que l'on se propose de reconnaître.

DOSAGE PONDÉRAL DU CHLORE

Le dosage pondéral dans un chlorure se fait toujours à l'état de chlorure d'argent :

100 de AgCl répondent à 24,7387 de chlore,
— — 25,4355 d'acide chlorhydrique.

Pour doser le chlore dans une solution d'acide chlorhydrique ou de chlorures, on doit commencer par étendre d'eau la liqueur et la rendre légèrement acide, si elle ne l'est pas déjà. Si elle renferme des carbonates alcalins, ils sont décomposés par l'acide azotique ajouté en faible excès; on laisse dégager l'acide carbonique sans chauffer.

Dans la liqueur étendue, froide et faiblement acide, on verse une solution un peu étendue d'azotate d'argent; on agite vivement la fiole pour bien mélanger et pour rassembler le précipité, qui se dépose assez vite. Dans la liqueur éclaircie, on verse encore quelques gouttes d'azotate d'argent pour s'assurer si tout le chlore a été précipité. Alors, seulement, on peut, sans crainte de perte de chlore, chauffer doucement pour mieux rassembler le chlorure d'argent; mais il faut ensuite laisser refroidir avant de filtrer, parce que l'acide azotique pourrait dissoudre à chaud un peu du chlorure insoluble à froid. On reçoit sur un filtre double et sans plis, de petite dimension, et on lave par décantation, assez longtemps, surtout si la liqueur renfermait beaucoup de sels alcalins, dont resterait imprégné le précipité, qui est très poreux. Le lavage est moins difficile, quand on a opéré la précipitation dans une liqueur très étendue.

On achève le lavage sur le filtre à l'eau bouillante, on sèche à 100° et on pèse; soit P. Il y a un peu d'incertitude dans la pesée, parce que AgCl est très hygrométrique. On sépare du filtre ce qu'on peut, on le pèse, soit P′, et on chauffe dans une capsule de porcelaine tarée, jusqu'au point où la fusion commence, vers 200°. On trouve un poids P″ de AgCl bien sec contenu dans P′, d'où l'on tire pour le poids du précipité tout entier, $P'' \times \frac{P}{P'}$ et, en centièmes, $P'' \times \frac{P}{P'} \times \frac{24,74}{100}$ pour le Cl contenu. Il faut éviter de chauffer jusqu'à fusion parfaite, à cause de la volatilité, qui est notable très peu au-dessus du point de fusion.

On peut aussi opérer de la façon suivante : séparer la majeure partie du précipité, brûler le filtre dans un petit

creuset de porcelaine taré, et, comme il se fait ainsi de l'argent métallique par l'action réductive du papier carbonisé sur le chlorure, reprendre à chaud par l'acide azotique, ajouter un peu de HCl, évaporer à sec, réunir le reste du précipité, chauffer jusqu'à fusion sur les bords, enfin peser.

On enlève facilement AgCl adhérent au creuset, en le réduisant par Fe ou Zn en présence d'acide sulfurique ou chlorydrique étendu.

Lorsqu'il y a un énorme excès de sels alcalins, il faut laver d'abord par décantation le précipité AgCl, puis le dissoudre dans l'ammoniaque et reprécipiter par l'addition d'acide azotique étendu, laver par décantation et recevoir sur filtre taré; on achève de même.

Cas particuliers. — La précipitation directe du chlore ne doit pas être effectuée dans les solutions de bichlorure d'étain et de mercure, de chlorure d'antimoine, de platine et de chlorure vert de chrome pour les raisons suivantes :

Présence de l'étain. — Dans la solution de bichlorure d'étain, l'azotate d'argent forme un précipité complexe de chlorure d'argent et d'oxydes d'argent et d'étain. *Lœwenthal* a conseillé de faire la précipitation de l'étain en additionnant la liqueur d'une solution concentrée d'azotate d'ammonium. Après dépôt complet, on décante et on dose le chlore par l'azotate d'argent dans la liqueur filtrée.

Présence du mercure. — Avec le chlorure d'argent il y aurait entraînement d'une certaine quantité de mercure. Pour l'éviter on précipite d'abord ce métal par l'hydrogène sulfuré, employé en suffisant excès; puis on verse dans la solution filtrée de l'azotate d'argent ammoniacal et on sépare sur un filtre le sulfure d'argent; on acidifie alors la liqueur claire à l'aide d'acide azotique, qui détermine la précipitation du chlorure d'argent pur. On devra s'assurer que l'azotate d'argent a été employé en quantité suffisante.

Présence de l'étain ou de l'antimoine. — On agira comme dans le cas précédent, en précipitant l'antimoine ou l'étain à

l'état de sulfure ; mais, pour empêcher la précipitation de sels basiques, on ajoutera de l'acide tartrique. Il sera bon de vérifier si le sulfure d'antimoine ne contient pas de chlore.

Présence du platine. — Il y aurait précipitation d'un chlorure double. *Bonsdorff* a conseillé la décomposition du chlorure de platine au rouge dans un courant d'hydrogène; l'acide chlorhydrique dégagé est recueilli dans une solution d'azotate d'argent. *Topsoë*[1] recommande l'addition de grenaille de zinc à la solution étendue et froide, afin de précipiter la platine; il laisse digérer, tant qu'il se dégage de l'hydrogène, puis il ajoute un excès d'ammoniaque, chauffe au bain-marie jusqu'à décoloration et dose le chlore après filtration. On peut encore se servir de la méthode décrite ci-dessous pour les chlorures insolubles.

Présence de chrome. — La précipitation du chlore est incomplète dans la solution verte de chlorure de chrome (*Péligot*). L'oxyde de chrome devra donc être d'abord précipité par l'ammoniaque, puis on dosera le chlore dans la liqueur filtrée.

Chlorures insolubles. — Les chlorures insolubles dans l'acide azotique étendu seront intimement mélangés avec 4 à 5 parties de carbonates de potassium et de sodium purs; on y arrive en mettant la matière en suspension dans la dissolution concentrée des deux sels et évaporant lentement à sec. Le mélange, où il y a eu déjà décomposition partielle du chlorure, est chauffé à fusion dans un creuset de porcelaine ; la masse refroidie est reprise par l'eau. La dissolution filtrée renferme tout le chlore à l'état de chlorure alcalin. On le précipite sous forme de chlorure d'argent.

Le chlorure de plomb peut être désagrégé par simple digestion à température ordinaire dans une dissolution de bicarbonate de sodium ou de potassium.

Le protochlorure de mercure se décompose bien dans une lessive de potasse ou de soude.

Enfin le chlorure d'argent peut être décomposé par le zinc

1. *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IX, p. 30.

dans de l'acide sulfurique étendu; on opère à froid, et l'on doit vérifier si le résidu d'argent métallique est entièrement soluble dans l'acide azotique étendu.

La présence de *matières organiques* peut quelquefois retarder la précipitation du chlorure d'argent, mais ne l'empêche pas, en général, d'être complète. Il arrive cependant quelquefois que le précipité ne se forme pas très bien ou n'est pas pur. Il convient alors, pour avoir de bons résultats, d'éliminer la matière organique par évaporation de la liqueur, calcination du résidu et reprise des cendres par l'eau, dans laquelle on fera le dosage du chlore; mais on est alors exposé à des pertes pendant l'évaporation et surtout pendant l'incinération.

On a signalé notamment que l'incinération des graines donne lieu à une perte de chlore très sensible, à cause des phosphates acides qui y sont contenus et qui réagissent sur les chlorures ; on les évite en humectant la poudre à incinérer avec une dissolution concentrée de carbonate de sodium; d'autres chimistes ont employé la chaux en poudre pour fixer le chlore à l'état de chlorure de calcium. Les tiges et les tubercules de végétaux fournissent au contraire des cendres alcalines, qui retiennent le chlore sans qu'il soit besoin d'ajouter aucune base[1].

DÉTERMINATION DU CHLORE PAR MÉTHODES VOLUMÉTRIQUES

1° Par l'azotate d'argent titré et un indicateur (phosphate ou chromate alcalin) (*Procédé imaginé par Pelouze et perfectionné par Levol et par Mohr*). — On dose HCl ou Cl d'un chlorure dans une dissolution bien neutre en se servant d'une dissolution titrée d'azotate d'argent. La fin de l'opération est indiquée par la formation d'un précipité jaune, si l'on a ajouté à la dissolution du phosphate de sodium Na^2HPO^4, et d'un précipité rouge plus sensible, si l'on ajoute du chromate de potassium Ag^2CrO^4.

1. Nolta, *C. R.*, 1er décembre 1879.

On prépare une dissolution déci-normale d'azotate d'argent en prenant 17 grammes d'azotate d'argent pur fondu (1/10 du poids moléculaire); on en fait un volume de 1.000 centimètres cubes. On a préparé, d'autre part, une solution décinormale de NaCl, en dissolvant dans 1 litre $5^{gr},850$ de NaCl pur desséché au rouge sombre.

A la dissolution de chlorure, rendue au besoin *exactement neutre* soit par $HAzO^3$ soit par Na^2CO^3, on ajoute 3 gouttes de *chromate de potassium* en dissolution neutre, saturée à froid, qui colore le liquide en jaune clair.

On verse goutte à goutte la liqueur titrée de $AgAzO^3$ au moyen d'une burette graduée en agitant constamment; chaque goutte, en tombant, produit une teinte rouge, qui disparaît vite par l'agitation, parce que le chromate d'argent rouge, formé tout d'abord, est rapidement décomposé par le chlorure dissous, aussi longtemps qu'il en reste. Quand tout le chlorure est combiné à l'argent, il se fait une coloration rouge persistante.

Si l'on craint d'avoir dépassé le point, on ajoute 1 centimètre cube de la dissolution décime de NaCl équivalente ($5^{gr},85$ par litre), et on recommence à verser la dissolution d'argent avec précaution ; on fait de nouveau la lecture.

1.000 cc. de la dissolution d'argent correspondent à 1/10 d'équivalent ou 3 gr. 65 de HCl, 3 gr. 55 de Cl, 5 gr. 85 de NaCl, etc.

On a des résultats très satisfaisants, mais à la condition : 1° que la dissolution soit bien neutre, parce que les acides libres dissolvent le chromate d'argent ; 2° que la dissolution à analyser et celle qui sert à fixer le titre soient d'égal volume et de même richesse, pour que la coloration se produise par une proportion semblable d'azotate d'argent en excès. Plus il y a de chlorure, plus il faut de chromate d'argent pour produire un changement sensible de couleur du précipité. On n'obtient donc pas une rigueur complète ; mais l'écart est faible, 1/2 à 1 centimètre cube au plus, ce qui correspond à moins de 3 ou 4 milligrammes de chlore.

2° **Par l'azotate d'argent et le sulfo-cyanure de potassium en solutions titrées** (*Méthode de Charpentier*)[1].

Cette méthode permet de faire avec exactitude la détermination volumétrique du chlore dans l'acide chlorhydrique ou dans un chlorure en dissolution, lors même que la liqueur est acide.

On ajoute une solution titrée d'azotate d'argent, aussi longtemps qu'il y a précipitation et un peu au delà, et on lit exactement le volume employé, ou bien on verse avec une pipette un volume exactement mesuré de cette solution ; puis, on agite vivement, on laisse déposer, on filtre et, dans la liqueur, on cherche à déterminer avec précision le sel d'argent en excès, qui n'a pas été transformé en chlorure.

Pour cela, on verse d'abord 4 à 5 centimètres cubes d'une solution de sulfate ferrique ; puis, avec la burette graduée, une solution titrée de sulfocyanure de potassium.

Il se produit un précipité blanc de sulfocyanure d'argent et ensuite, lorsque tout l'argent est précipité, une coloration rouge de sulfocyanure ferrique; aussitôt que cette coloration, d'abord fugitive, persiste après agitation de la liqueur, on s'arrête et on lit le volume de la solution titrée. Si la solution d'argent et la solution de sulfocyanure se correspondent exactement (comme solutions décinormales, par exemple), on voit, par la différence des deux lectures, quelle est la proportion de sel d'argent qui a été précipitée par le chlorure et on en conclut la proportion de chlore.

Cette méthode réussit bien, dans une liqueur azotique même assez fortement acide. Si l'on a soin d'employer toujours à peu près le même excès d'azotate d'argent, les différentes opérations donnent lieu à des colorations sensiblement égales et les lectures sont bien comparables.

3° **Procédé indirect par l'azotate d'argent et l'iodure d'amidon en so-**

1. Cette méthode, qui a été publiée, en 1870, par Charpentier, dans le *Bulletin de la Société des Ingénieurs civils*, et dont le même auteur a développé les applications très diverses, de 1871 à 1873, a été retrouvée par Volhard, en 1874. C'est donc à tort qu'on lui a souvent donné le nom de ce dernier auteur dans des publications allemandes.

lutions titrées (*Pisani*[1]). — On opère d'une façon toute semblable d'abord la précipitation du chlore par l'azotate d'argent en solution titrée, employée en léger excès; on lit exactement le volume, puis on chauffe et on filtre. Ensuite, dans le liquide filtré, neutralisé à froid par le carbonate de calcium, on détermine la proportion d'argent restante au moyen d'une solution titrée d'iodure d'amidon.

La solution iodée bleue se décolore au contact de la liqueur qui contient le sel d'argent en excès, en donnant naissance à de l'iodure d'argent AgI jaunâtre et à de l'hypoiodite d'argent AgIO.

Au moment où elle cesse d'être décolorée, le sel d'argent ayant été complètement précipité, on lit sur la burette le volume de la solution employée et on en conclut la quantité d'argent qui s'était combinée au chlore et, par conséquent, la proportion de chlore.

La solution d'iodure d'amidon se prépare en broyant 2 grammes d'iode avec 15 grammes d'amidon et 6 gouttes d'eau et chauffant doucement la masse humide pendant une heure environ, jusqu'à ce que la couleur ait passé du bleu violacé au gris bleuâtre foncé. On fait alors digérer la matière dans l'eau, où elle se dissout en formant un liquide d'un bleu foncé. On en prend le titre à l'aide d'une solution centi-normale d'azotate d'argent (1,70 par litre); il convient de diluer de façon que 10 centimètres cubes de cette solution exigent environ 100 centimètres cubes de la solution d'iodure d'amidon.

La méthode donne de bons résultats, si l'on emploie à la première précipitation un faible excès d'azotate d'argent et si l'on neutralise presque complètement l'acide azotique par le carbonate de calcium, conditions nécessaires pour que l'iodure d'amidon soit en proportion bien régulière avec l'argent. Elle ne convient pas pour la recherche du chlore en présence de beaucoup de nitrates alcalins.

1. *Ann. des Mines*, 1856, II, p. 83.

DOSAGE DU CHLORE LIBRE (seul ou en présence de chlorure)

Le chlore libre ne peut pas être entièrement précipité par addition directe d'azotate d'argent ; car il se produit un mélange de chlorure et de chlorate (Rose) :

$$6Cl + 3Ag^2O = 5AgCl + AgClO^3$$

L'addition préalable d'ammoniaque donnerait un mélange de chlorure, hypochlorite et chlorate (Schœnbein).

1° On peut doser le chlore libre en déterminant la quantité d'acide sulfurique formé, quand on met la dissolution en présence d'acide sulfureux ou d'hyposulfite de sodium :

$$SO^2 + 2H^2O + 2Cl = H^2SO^4 + 2HCl$$
$$Na^2S^2O^3 + 5H^2O + 8Cl = 2NaHSO^4 + 8HCl$$

L'acide sulfureux ou les sulfites sont d'un emploi difficile à cause de leur grande altérabilité à l'air. Il est, en général, préférable d'employer l'hyposulfite de sodium.

On en ajoute un léger excès à la dissolution de chlore dans un flacon fermé à l'émeri, on chauffe quelques instants, toute odeur de chlore disparaît. On décompose alors l'excès d'hyposulfite par ébullition avec de l'acide chlorhydrique, on filtre pour séparer le soufre et on dose l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryum.

100 parties de $BaSO^4$ correspondent à 30,47 de Cl si l'on a employé un sulfite, et à 60,94 si l'on a employé un hyposulfite.

On peut aussi, dans le dernier cas, déterminer l'hyposulfite *restant* par une solution titrée d'iode en présence d'amidon.

100 de $Na^2S^2O^3$ employés correspondront à 210,37 de Cl.

1° Il est plus commode de doser le chlore libre par la *méthode volumétrique* de Bunsen (iodométrie). On fait agir la dissolution ou bien le gaz dégagé par la chaleur sur de l'iodure de potassium en excès, mis en dissolution dans l'eau. Le chlore déplace l'iode, atome pour atome :

$$Cl + KI = KCl + I.$$

Puis on dose l'*iode* mis en liberté, par exemple au moyen de l'*hyposulfite de sodium* en présence d'empois d'*amidon*.

Mélange de chlore libre et de chlore combiné. — Le chlore libre est dosé volumétriquement par l'iodure de potassium. Le chlore total est déterminé en ajoutant à une partie aliquote du liquide une dissolution d'acide sulfureux, puis un peu d'acide azotique et de chromate de potassium pour transformer l'excès d'acide sulfureux, enfin précipitant le chlore par l'azotate d'argent.

On peut aussi séparer le chlore libre de la dissolution du chlorure par distillation dans un petit ballon portant bouchon en caoutchouc non sulfuré. Le chlore est mis en présence d'une solution d'acide sulfureux à l'abri de l'air ; l'acide sulfurique formé est précipité par le chlorure de baryum :

100 de $BaSO^4$ correspondent à 30,47 de Cl.

CHLORURES DÉCOLORANTS

Ces composés, qui sont employés très utilement pour l'hygiène publique ou privée comme désinfectants, souvent aussi mais non sans inconvénient pour la blanchisserie comme oxydants et décolorants, se préparent dans l'industrie en faisant agir à froid le gaz chlore sur des dissolutions étendues de potasse ou de soude (eau de Javel, eau de Labarraque) ou sur de l'hydrate de chaux (chlorure de chaux). Ils dégagent très aisément du chlore libre sous l'action des acides même très étendus. Leur action est égale à celle du chlore, qui a été employé dans la préparation. Ils ne renferment pas de chlorates, en général, mais se comportent comme des mélanges de chlorures et d'hypochlorites. Leur valeur commerciale dépend essentiellement de la quantité de chlore qu'ils peuvent fournir, quantité qui varie avec les soins et avec la durée d'exposition à l'air.

ESSAIS CHLOROMÉTRIQUES

L'emploi très répandu des chlorures décolorants, principalement du chlorure de chaux, a nécessité de bonne heure l'emploi de moyens rapides pour en apprécier exactement la richesse.

Ces procédés, aujourd'hui nombreux, portent le nom de *procédés chlorométriques.*

Depuis Gay-Lussac et suivant sa proposition, on a conservé, en France, l'habitude de taxer le chlorure de chaux d'après le nombre de ses *degrés chlorométriques;* on désigne par ce terme le nombre de litres de chlore gazeux supposé sec, à 0° et sous la pression de $0^m,760$, que peut donner 1 kilogramme de chlorure de chaux.

Il serait plus conforme à l'usage, qui a cours pour les autres essais quantitatifs, d'exprimer la richesse d'un chlorure d'après le nombre de *centièmes* de son poids de chlore libre qu'il peut fournir. C'est la notation qui a prévalu en Angleterre et ailleurs, non seulement dans les laboratoires, mais même dans le commerce.

Il importe de pouvoir passer facilement d'une notation à l'autre. C'est à quoi l'on arrive aisément, sachant que le litre de chlore sec, à 0° et $0^m,760$, pèse $3^{gr},18$.

En effet, si un chlorure de chaux a *n degrés* chlorométriques français, cela signifie que :

$$1.000^{gr} \text{ donnent } n \times 3^{gr},18 \text{ de chlore ;}$$

par conséquent :

$$100^{gr} \text{ donnent } n \times 0^{gr},318 \text{ de chlore ;}$$

ce chlorure de chaux fournit donc, en *centièmes :*

$$n \times 0,318 \text{ de son poids de chlore.}$$

Inversement, si un chlorure donne *p centièmes* de son poids de chlore, cela veut dire que 100 grammes de chlorure donnent p en grammes, ou $p \times 3,18$ en litres; par conséquent : 1 kilogramme donnera $10p \times 3,18$ litres.

Le degré anglais vaut environ le tiers (exactement 0,318) du degré chlorométrique français.

Généralement le chlorure de chaux en poudre du commerce marque de 90 à 100 degrés chlorométriques; il ne dépasse guère les limites extrêmes de 80 et de 110 degrés.

Préparation de l'essai. — Quel que soit le procédé chloromé-

trique que l'on veut appliquer, il faut commencer par préparer la dissolution pour l'essai.

On prend 10 grammes du chlorure à examiner; on les broie finement avec un peu d'eau dans un mortier, puis, mêlant avec une plus grande quantité d'eau, on fait passer le liquide trouble, mais non le dépôt, dans une fiole de 1 litre, on achève d'écraser ce qui reste au fond du mortier et on entraîne le tout avec de l'eau dans la fiole; on la remplit ensuite jusqu'au trait de jauge et on agite.

Pour chaque essai à faire, on a soin de remuer vivement la fiole, de manière à bien mélanger le dépôt avec le liquide, et on prélève aussitôt, à l'aide de la pipette, la quantité sur laquelle on veut opérer. Si on laissait déposer toute la partie insoluble pour ne prendre que du liquide clair, on aurait des résultats moins constants, comme on l'a maintes fois vérifié; on a souvent observé un écart notable entre les teneurs du liquide de la surface et du liquide trouble du fond.

Quelques chimistes préfèrent éviter le broyage à l'air libre, comme pouvant occasionner des pertes; on met alors les 10 grammes de chlorure de chaux avec de l'eau dans un flacon à parois épaisses, et l'on y ajoute quelques morceaux de verre (des fragments de baguette cassée), puis on secoue le flacon, de manière à écraser le chlorure; on fait passer le liquide dans un flacon d'un litre; on secoue de nouveau avec un peu d'eau pour achever d'écraser les grains qui ont résisté; on décante dans le même flacon et on ajoute de l'eau pour faire exactement 1 litre de liquide.

Dans les deux cas, 1 litre correspond à 10 grammes de chlorure de chaux; 10^{cc} de liquide à $0^{gr},10$ de chlorure solide.

I. **Méthode de Gay-Lussac.** — Le *procédé chlorométrique* de Gay-Lussac est fondé sur la manière dont se comporte le chlore en dissolution dans l'eau vis-à-vis de l'acide arsénieux et de la solution bleue de sulfate d'indigo.

L'acide arsénieux dissous est transformé en acide arsénique, suivant l'équation :

$$As^2O^3 + 2H^2O + 4Cl = As^2O^5 + 4HCl.$$

Le chlore libre détruit la couleur bleue de l'indigo ; mais, s'il trouve à la fois, dans une dissolution, de l'acide arsénieux et de l'indigo, son action oxydante s'exerce d'abord sur le premier et la décoloration de l'indigo ne se produit nettement que lorsque tout l'acide arsénieux a été peroxydé. L'indigo sert donc ici d'indicateur pour la fin de la réaction.

Si l'on voulait faire une solution normale d'acide arsénieux, il faudrait en dissoudre dans 1 litre la quantité correspondante à 1 atome de chlore, c'est-à-dire 1/4 de molécule ou $49^{gr},5$ de As^2O^3.

Si l'on doit, au contraire, comme cela est d'usage dans le commerce, apprécier le titre des chlorures décolorants en degrés chlorométriques, on calculera que 1 litre de chlore, pesant $3^{gr},18$, est capable de transformer en acide arsénique une quantité $x = 4^{gr}, 434$ d'acide arsénieux pur :

$$x = 198^{gr} \times \frac{3.177}{4 \times 35,5} = 4^{gr},434.$$

On s'assure de la pureté de l'acide arsénieux que l'on se procure dans le commerce, en vérifiant s'il se volatilise sans résidu, s'il donne un sublimé blanc ou incolore, enfin si, en dissolvant une dizaine de grammes dans la potasse pure et ajoutant quelques gouttes d'acétate de plomb, on ne voit se produire aucune coloration brune, qui serait l'indice d'un peu de sulfure.

On prépare la solution titrée d'acide arsénieux en dissolvant $4^{gr},434$ de cet acide pur, réduit en poudre, dans une centaine de centimètres cubes d'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau et chauffé légèrement. On se sert pour cela d'une fiole jaugée de 1 litre ; puis on étend d'eau froide jusqu'au trait de jauge. 10 centimètres cubes de ce liquide contiendront 1/100 de la quantité employée ou $0^{gr},04434$ d'anhydride arsénieux et correspondront à un volume précisément égal (10 centimètres cubes) de chlore gazeux.

La dissolution est très peu altérable et peut se conserver longtemps dans un flacon bien bouché ; comme elle s'altère cependant un peu par l'action de l'air et que la formation d'acide arsénique aurait pour conséquence de diminuer son

titre et de faire évaluer trop haut la proportion de chlore, on pourra chercher à constater si cet acide existe au moyen du sulfate de magnésium ammoniacal, qui donnerait un précipité cristallin d'arséniate double (Vogel).

On prend 10 centimètres cubes de la liqueur avec une pipette et on la verse dans un verre à fond plat qu'on tient au-dessus d'une feuille de papier blanc. On étend d'eau et on colore en bleu par quelques gouttes de sulfate d'indigo, puis, au moyen d'une burette de Gay-Lussac ou de Mohr, graduée en dixièmes de centimètres cubes, tout fraîchement remplie de la solution de chlorure décolorant, on fait couler celle-ci peu à peu dans la liqueur arsenicale, qu'on agite constamment, jusqu'à ce que la teinte bleue de l'indigo soit détruite brusquement par le chlore.

On lit alors sur la burette le nombre de divisions du chlorure (v), qui ont été nécessaires et qui, ayant transformé les $0^{gr},04434$ contenus dans 10 centimètres cubes de la solution titrée, correspondaient exactement à 10 centimètres cubes de chlore gazeux.

Le titre chlorométrique (x) est inversement proportionnel au volume (v) de la solution de chlorure décolorant, qui est nécessaire pour produire le même effet sur le poids invariable d'acide arsénieux :

$$\frac{x}{100} = \frac{100}{v} \qquad \text{ou} \qquad x = \frac{10.000}{v}.$$

Par exemple, si l'on a trouvé 116 divisions de la burette (dixièmes de centimètre cube), le nombre des degrés chlorométriques est $= 10.000 : 116 = 86,2$.

Le procédé de Gay-Lussac est simple et exact; mais il importe de n'employer que des dissolutions très étendues de chlorure décolorant, pour n'être pas exposé à une perte de chlore. La proportion indiquée de 10 grammes dans 1 litre d'eau convient bien à cet égard.

On remarque, pendant l'addition du chlorure dans la liqueur arsénieuse, que la coloration bleue de l'indigo devient de moins en moins sensible ; cela tient à ce que le chlore, se trouvant

momentanément en excès sur les points où tombent les gouttes du réactif, exerce une action décolorante sur l'indigo. Pour que l'indication soit bien nette, on a la précaution de ne mettre tout d'abord qu'une goutte d'indigo dans la liqueur et d'en verser une seconde seulement lorsque la coloration de la première a presque disparu ; on continue jusqu'à ce que la seconde disparaisse tout à coup. Ou bien, on détermine, dans un premier essai, le titre approché; puis, dans une seconde expérience, on n'ajoute les 2 gouttes de sulfate d'indigo qu'après avoir versé le chlorure en quantité peu inférieure à ce qu'il faut pour une oxydation complète. On achève alors de verser le liquide, et la disparition de la couleur bleue, qui est encore très sensible, se fait de la façon la plus nette.

Si l'on veut, comme cela se fait en Angleterre, apprécier le titre des chlorures décolorants en *degrés centésimaux* (et non en degrés chlorométriques), on préparera la liqueur titrée avec la quantité d'acide arsénieux pur correspondante à 10 grammes de chlore par litre. D'après la réaction indiquée, 4 atomes de chlore (= 142,0) correspondent à 1 molécule d'anhydride arsénieux (= 198) ou 100 de Cl à 139,436 de As^2O^3; on ferait une solution titrée avec $13^{gr},943$ de As^2O^3 par litre ; 10 centimètres cubes de cette solution contiennent $0^{gr},13943$ de As^2O^3 et correspondent à $0^{gr},100$ de chlore.

La décoloration se produisant pour v' divisions de la burette, le titre centésimal x' est, suivant la même formule que précédemment :

$$\frac{x'}{100} = \frac{100}{v'} \qquad \text{ou} \qquad x' = \frac{10.000}{v'}$$

S'il arrivait que le chlorure décolorant contint des chlorates à côté des hypochlorites, la réaction de l'acide chlorhydrique sur l'acide chlorique donnerait du chlore libre, qui agirait comme oxydant sur l'acide arsénieux. On trouverait donc un degré chlorométrique trop élevé ne correspondant pas aux propriétés décolorantes réelles du produit ; car, les chlorures décolorants n'agissent guère par le chlorate contenu, mais seulement par l'hypochlorite, qui cède beaucoup plus facilement

son chlore à basse température et sous l'influence d'acides faibles.

La méthode exposerait, dans ce cas, à une cause d'erreur, qu'on évite par la variante qui suit.

II. **Méthode de Penot**[1]. — Cette variante est aussi fondée sur la peroxydation de l'acide arsénieux par le chlorure décolorant; mais la transformation se fait ici en liqueur alcaline et non en liqueur acide. Dans ces conditions, les chlorates ne cèdent pas de chlore libre, comme cela arrive, dans une dissolution chlorhydrique acide; seuls les hypochlorites agissent comme décolorants et entrent dans la détermination du titre commercial.

On prend $4^{gr},434$ d'acide arsénieux pur, correspondant à 1 litre de chlore, si l'on veut estimer les degrés chlorométriques proprement dits ($13^{gr},943$ correspondant à 10 grammes de chlore, si l'on cherche les degrés centésimaux), et on dissout dans 600 ou 800 centimètres cubes d'eau chaude contenant environ 13 grammes (ou 30 grammes) de carbonate de sodium pur. On complète avec de l'eau pure, de façon que la solution froide occupe exactement 1 litre.

Il importe qu'elle ne renferme ni sulfite, ni hyposulfite, ni sulfure de sodium, ni sulfure d'arsenic, qui modifieraient son pouvoir réducteur et qui, de plus, la rendraient beaucoup plus altérable à l'air. Pure, cette solution absorbe très lentement l'oxygène de l'air; il est bon de la conserver dans de petits flacons entièrement remplis et bien bouchés et de prendre un flacon nouveau pour chaque nouvelle série d'essais chlorométriques.

On emploie, comme indicateur, des bandes de papier blanc, qu'on a trempées dans une solution amidonnée d'iodure de potassium, séchées et conservées dans un flacon bien fermé. La solution iodurée se prépare en faisant bouillir quelque temps 500 centimètres cubes d'eau avec 3 grammes d'amidon ou de fécule de pomme de terre et ajoutant 1 gramme d'iodure de

1. *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, 1852.

potassium et 1 gramme de carbonate de sodium cristallisé.

Pour faire un essai, on prend avec une pipette 20 centimètres cubes de la solution laiteuse de chlorure de chaux, préparée comme nous l'avons dit plus haut; on les fait couler dans un verre à fond plat, puis on y verse peu à peu la solution d'arsénite alcalin au moyen d'une burette graduée de 25 centimètres cubes, divisée en dixièmes de centimètres cubes; on agite avec une baguette de verre et, quand on croit approcher du point de saturation, on se sert de la baguette pour porter une goutte de la liqueur sur une des bandes de papier amidonné; il se produit aussitôt une tache bleue. L'intensité de la tache devient plus faible quand il reste peu de chlorure décolorant; on est ainsi averti de verser avec précaution la liqueur arsenicale, et on s'arrête aussitôt qu'une goutte ne colore plus le papier sensible; l'opération, quoique procédant par touche, n'est pas trop longue et elle est assez précise.

En lisant le nombre de divisions de la liqueur réductrice transformée par les 20 centimètres cubes du chlorure décolorant, on a directement, sans aucun calcul, le titre de celui-ci. Chaque division correspond en effet à 1/2 degré chlorométrique; deux divisions forment 1 degré :

On préfère quelquefois opérer sur 50 centimètres cubes de la solution de chlorure de chaux et prendre une burette contenant 50 centimètres cubes de la liqueur arsénieuse. Chaque demi-centimètre cube correspond alors à 1 degré chlorométrique. Si l'on a employé $48^{cc},5$ de la burette, le chlorure de chaux est à 97° chlorométriques; c'est-à-dire que 1 kilogramme pourrait donner 97 litres de chlore sec à 0° et $0^{m},760$.

Méthode de Penot modifiée par Fr. Mohr. — Mohr a modifié la méthode de Penot en employant une quantité connue d'arsénite de sodium ou de potassium et dosant l'excès de ce réactif par une solution titrée d'iode en présence d'empois d'amidon. Cela permet d'éviter le procédé à la touche; mais l'opération est un peu moins simple. L'exactitude est à peu près la même.

L'arsénite de potassium se prépare en dissolvant $4^{gr},434$ d'acide arsénieux pur, s'il s'agit de degrés chlorométriques (ou bien

$4^{gr},95 = 1/40$ de molécule de As^2O^3 pour les usages ordinaires des laboratoires) dans 1/4 de litre d'eau contenant environ 10 grammes de bicarbonate de potassium, puis étendant avec de l'eau jusqu'à remplir exactement un flacon jaugé de 1 litre. 1.000 centimètres cubes de ce liquide seront exactement transformés par $3^{gr},18 = 1$ litre de chlore à 0° et $0^m,760$ (par $3^{gr},55 = 1/10$ d'atome de chlore si l'on emploie une solution à $4^{gr}95$ de As^2o^3).

La solution d'iode exactement correspondante est faite avec $11^{gr},365$ (ou avec $12^{gr},7 = 1/10$ d'atome d'iode pur), 18 à 20 gr. d'iodure de potassium et de l'eau jusqu'à former 1 litre. On vérifie que des volumes égaux de ces deux solutions se neutralisent d'une manière exacte.

Pour faire un essai de chlorure décolorant, on prend 20 centimètres cubes de la solution préparée, on y verse un excès d'arsénite de potassium (25 centimètres cubes) mesurés avec précision à l'aide d'une pipette, puis on ajoute de l'eau pure jusqu'à 150 ou 200 centimètres cubes, une solution de bicarbonate d'ammonium et de l'empois d'amidon. On fait couler de la burette graduée, en dixièmes de centimètres cubes, la solution titrée d'iode jusqu'à apparition de la coloration bleue rendue persistante par l'addition de bicarbonate d'ammonium.

On lit le volume de la solution d'iode et, retranchant de 25 centimètres cubes, on en conclut la quantité de chlore en degrés chlorométriques (en millièmes d'atome), chaque degré (ou millième) correspondant à 2 divisions de la burette.

Méthode iodométrique de Bunsen. — Le titre d'une solution de chlorure de chaux peut être déterminé exactement par la méthode de Bunsen, en employant un excès d'iodure de potassium, puis rendant faiblement acide et déterminant la proportion d'iode devenu libre, soit par l'acide sulfureux, comme le faisait Bunsen, soit par l'hyposulfite de sodium, comme on le fait aujourd'hui, en général.

Avec 10 centimètres cubes de la solution de chlorure à essayer on met, dans un verre à fond plat, 100 centimètres cubes d'eau, puis 10 centimètres cubes d'une solution d'iodure de

potassium pur au dixième ; on acidule légèrement par l'acide chlorhydrique, on ajoute un peu d'empois d'amidon et, au moyen d'une solution titrée d'hyposulfite de sodium, on opère la décoloration exacte de la liqueur bleue par l'iodure d'amidon (R. Wagner, Frésénius).

Les résultats sont satisfaisants, s'il n'y a pas de chlorate.

Méthode par le ferrocyanure de potassium (*E. Davy*). — On peut employer une solution titrée de ferrocyanure de potassium, qu'on acidule ensuite par l'acide chlorhydrique et où l'on détermine l'excès de ferrocyanure non transformé au moyen d'une solution titrée de permanganate de potassium. On s'arrête lorsque la liqueur passe du jaune pur au jaune rougeâtre, ce qui se produit nettement dès qu'il y a excès de permanganate.

Méthode par le sel ferreux et le bichromate de potassium. — On peut encore obtenir de bons résultats, pour l'essai des chlorures décolorants, en versant 10 centimètres cubes de la solution de chlorure dans un excès de solution ferreuse, préparée en dissolvant 100 milligrammes de fil de clavecin à l'aide d'acide chlorhydrique étendu dans une atmosphère de gaz carbonique. L'excès de chlorure ferreux est déterminé à l'aide d'une solution titrée de bichromate de potassium, en s'arrêtant lorsqu'une goutte du liquide déposée au contact d'une goutte de ferrocyanure de potassium ne donne plus de coloration bleue.

Détermination du titre du chlorure de chaux par une méthode gazométrique (*Lunge*). — Lorsqu'on agite du chlorure de chaux avec de l'eau oxygénée, il y a décomposition mutuelle et dégagement d'oxygène en volume égal à celui du chlore actif contenu dans le chlorure.

$$CaOCl^2 + H^2O^2 = CaCl^2 + H^2O + O^2$$

Il suffit donc de mesurer le gaz dégagé pour connaître le volume du chlore disponible.

L'eau oxygénée n'a pas besoin d'être titrée ; il suffit de s'assurer par un essai préalable, que la quantité employée permet une réaction complète.

G. Lunge, qui a donné cette méthode[1], a recommandé l'emploi de l'appareil gazométrique décrit par lui précédemment sous le nom d'uréomètre[2] ou de nitromètre[3] et qu'il a appelé depuis *volumètre à gaz*[4] (Voir t. I, p. 949).

Pour décomposer la substance, on se sert d'un petit flacon conique F (*fig.* 62) ayant environ 90 centimètres cubes de capacité, à l'intérieur duquel est soudé un tube cylindrique T de 20 à 25 centimètres cubes.

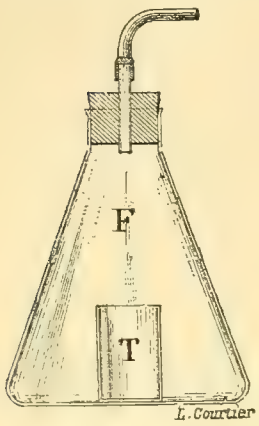

Fig. 62.

Le bouchon de caoutchouc qui ferme ce flacon est traversé par un tube de verre muni d'un tuyau de caoutchouc, qui le met en communication avec le tube mesureur du volumètre.

La dissolution de chlorure de chaux est placée dans le flacon F, on verse l'eau oxygénée dans le tube T, on réunit par le tube de caoutchouc au mesureur (voir *fig.* 44) préalablement rempli de mercure jusqu'au 0 de l'échelle. On sort le robinet du mesureur pour égaliser la pression entre l'air du flacon et l'air extérieur, puis, après deux minutes, on établit la communication entre le flacon et le mesureur. Abaissant les tubes de niveau et de réduction, afin de diminuer la pression à l'intérieur du flacon F, on incline ce dernier pour faire passer l'eau oxygénée de T dans F. On agite aussi longtemps que l'on observe une augmentation de volume dans le tube mesureur, en prenant soin d'abaisser en même temps les tubes de niveau et de réduction pour éviter la compression.

Lorsque le dégagement est terminé, on laisse l'équilibre de température se rétablir, on amène le mercure du tube de niveau sur le même plan que celui du tube mesureur, puis on ferme le robinet *b* et l'on réduit le gaz du tube mesureur à l'état normal comme nous l'avons indiqué tome I, page 950.

1. *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1898, p. 6; — *Moniteur scientifique de Quesneville*, 1890, p. 598.
2. *Zeitschrift f. anal. Chemie*, 1886, t. XXV, p. 143.
3. *Ibid.*, 1887, t. XXVI, p. 61.
4. *B. Soc. Chim.*, 1894, t. XI, p. 625 et sq.

Il convient d'employer de l'eau oxygénée étendue, ne contenant guère que deux ou trois fois son volume d'oxygène disponible ; on s'assure que 1 centimètre cube de l'eau, mis dans l'appareil avec un excès de chlorure de chaux, ne dégage pas plus de 7 centimètres cubes d'oxygène, la moitié étant fournie par chacun des réactifs.

Il faut ajouter de la soude à l'eau oxygénée, jusqu'à ce qu'elle soit légèrement alcaline (elle donne souvent alors un précipité floconneux); cette addition doit se faire aussitôt avant chaque opération. L'oubli de cette addition peut occasionner des erreurs allant à 1 0/0.

La solution de chlorure de chaux est préparée en dissolvant $23^{gr},751$ de chlorure dans 500 centimètres cubes d'eau. On prélève pour l'essai 20 centimètres cubes de solution après agitation. Les résultats ne diffèrent pas, soit que l'on emploie des dissolutions claires ou des dissolutions troubles.

On peut se servir de mercure dans le volumètre; mais on peut aussi employer l'eau ordinaire, l'oxygène n'étant pas sensiblement absorbé par l'eau saturée d'air.

On doit préférer au volumètre de 50 centimètres cubes celui d'une contenance de 140 centimètres cubes. Le tube divisé doit être bien calibré.

Chaque centimètre cube d'oxygène mesuré et réduit correspond à 3 0/0 en poids.

Les résultats trouvés sont en concordance remarquable avec ceux de la méthode Penot, sauf qu'ils les surpassent toujours de 0,2 0/0 environ.

Hanriot a employé le peroxyde de cobalt pour le dosage du chlore actif dans les hypochlorites[1], en se fondant sur ce qu'ils dégagent, au contact de ce peroxyde, une quantité d'oxygène égale à la moitié de la quantité de chlore actif qu'ils renferment. Ce procédé paraît inférieur à celui de Lunge.

1. *Bull. de la Soc. Chim.*, III, 1890, p. 1.

ACIDE CHLORIQUE

Anhydrique chlorique : $Cl^2O^5 = 151$
Acide chlorique : $HClO^3 = 84,5$

Cl^2...	47,02	Cl...	42,01	Cl^2O^5...	89,35
O^5...	52,98	O^3...	56,80	H^2O....	10,65
	100,00	H...	1,19		100,00
			100,00		

Les chlorates se produisent quand on chauffe les hypochlorites à l'ébullition, ou quand on fait agir le chlore sur un alcali ou sur un carbonate alcalin en dissolution concentrée, surtout à chaud :

$$3KClO^2 = 2KClO^3 + KCl$$
$$6KOH + 6Cl = KClO^3 + 5KCl + 3H^2O$$
$$3K^2CO^3 + 6Cl = KClO^3 + 5KCl + 3CO^2$$

Le plus intéressant des chlorates est celui de potassium, qui sert dans les laboratoires pour la préparation de l'oxygène pur; il est aussi quelquefois employé avec l'acide chlorhydrique, pour oxyder ou détruire les matières organiques, et avec l'acide azotique concentré, pour donner naissance à des oxydations extrêmement énergiques, transformant, par exemple, en liqueur acide, MnO en MnO^2, Cr^2O^3 en Cr^2O^6.

Caractères. — Tous les chlorates sont solubles dans l'*eau ;* celui de potassium est un peu soluble à froid, mais très soluble dans l'eau chaude ; aussi cristallise-t-il facilement par refroidissement.

Ils ne sont pas précipités par l'azotate d'argent ; le louche qu'on observe très fréquemment, tient à des traces de chlore libre ou de chlorure.

Ils se décomposent par la *chaleur* en donnant de l'oxygène et des chlorures :

$$MClO^3 = MCl + 3O$$

Ils fusent sur des charbons ardents.

Ils ne sont pas décomposés par *l'acide acétique. L'acide azo-*

tique déplace l'acide chlorique ; mais celui-ci ne se décompose que si l'on chauffe *L'acide chlorhydrique* donne du chlorure et du chlore libre ; l'action se produit à froid et en liqueur étendue ; à chaud, il y a dégagement de chlore avec un peu de peroxyde de chlore ClO^2 ; il peut y avoir explosion, si la liqueur est concentrée.

L'*acide sulfurique* assez étendu agit lentement et donne du bisulfate, tandis que l'acide chlorique se dédouble en acide perchlorique $HClO^4$ et peroxyde de chlore ClO^2, qui colore le liquide en jaune. Ce gaz jaune verdâtre est facilement détonant ; il peut être condensé dans un tube entouré de glace et de sel. — Avec des liqueurs concentrées, l'expérience est dangereuse ; la dissolution s'échauffe et une explosion se produit.

Les chlorates sont réduits par l'*acide sulfureux* et transformés en chlorures, faciles à reconnaître par la réaction de l'azotate d'argent.

Ces actions de l'eau, de la chaleur et des acides sont bien caractéristiques pour tous les chlorates.

DOSAGE

On fait le dosage de l'acide chlorique : soit en évaluant le *chlore libre* dégagé par l'action de l'acide chlorhydrique étendu sur le chlorate, soit en le réduisant par l'emploi du sulfate ferreux en liqueur acide, soit en dosant, par l'azotate d'argent, le *chlorure* obtenu par différents procédés de réduction.

Emploi de HCl (*Bunsen*[1]). — L'acide chlorhydrique, agissant sur un chlorate, réduit l'acide chlorique avec mise en liberté de chlore et de composés oxygénés du chlore. Les produits gazeux dégagés peuvent décomposer à leur tour une solution d'iodure de potassium avec mise en liberté d'iode, que l'on titre à l'hyposulfite.

100 parties d'iode correspondent à 9,92 d'anhydride chlorique Cl^2O^5 ou à 11,10 d'acide chlorique $HClO^3$.

1. *Annales d. Chim. u. Pharm.*, LXXXVI, p. 282.

D'après Finkener [1], les chiffres obtenus par cette méthode seraient trop faibles ; il conseille donc le procédé suivant :

Porter à l'ébullition pendant cinq minutes, dans un courant de gaz carbonique, un mélange de 66 centimètres cubes d'eau, 33 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, 1 gramme d'iodure de potassium et 1 centimètre cube de solution concentrée de gaz sulfureux ; après refroidissement dans le courant de gaz carbonique, faire agir cette solution sur le chlorate contenu dans un flacon à l'émeri à l'abri du contact de l'air, en chauffant au bain-marie pendant cinq minutes. On laisse refroidir, étend d'eau, puis titre à l'hyposulfite.

Réduction par un sel ferreux (*A. Carnot*)[2]. — Pour faire le dosage de l'acide chlorique, on peut réduire cet acide par un sel ferreux en quantité connue et déterminer ensuite, par le permanganate de potassium titré, la quantité de sel ferreux restant et, par conséquent, la quantité qui a été transformée suivant la réaction :

$$MClO^3 + 6FeO = MCl + 3Fe^2O^3$$

On fait, pour cela, agir, sur le chlorate à examiner, une dissolution étendue de sulfate ferreux (ou de sulfate ferroso-ammonique), mêlée d'acide sulfurique libre ; on chauffe vers 100°. Quand la transformation est achevée, on verse aussitôt le permanganate avec la burette jusqu'à coloration rose ; on sait, par la formule ci-dessus, que 1 molécule de chlorate correspond exactement à 6 atomes de fer.

On peut, d'autre part, déterminer le chlore dans la liqueur réduite, à la condition que les réactifs n'en aient pas introduit, en le précipitant par l'azotate d'argent après addition d'eau pure.

S'il y avait du chlorure mêlé au chlorate, il faudrait une opération spéciale pour le déterminer directement sur la matière ou sur la dissolution aqueuse au moyen de l'azotate d'argent. On déduirait ensuite le poids de chlorure ainsi trouvé de celui du chlorure d'argent total, qui est obtenu après réduction du chlorate.

1. *Traité d'analyse* de Rose, t. II, p. 612.
2. *C. R.* t. CXXII; *Ann. d. Mines*, 189.

Méthodes diverses de réduction. — I. Le sel ferreux peut également agir en solution alcaline, suivant *Stelling*[1]. Après avoir additionné la solution de chlorate d'une quantité suffisante de sulfate ferreux, on la sursature avec une lessive de potasse pure, on porte à l'ébullition longtemps prolongée, et, après filtration, on précipite le chlore par l'azotate d'argent dans la solution filtrée, rendue acide. Frésénius conseille de vérifier soigneusement si la réduction est complète, en prélevant une partie mesurée du liquide filtré, que l'on acidifie par l'acide sulfurique et que l'on additionne d'une très petite quantité d'indigo, puis d'acide sulfureux. La teinte bleue subsiste, si l'acide chlorique est entièrement réduit ; elle disparaît dans le cas contraire.

II. L'acide azoteux, les azotites et particulièrement l'azotite de plomb peuvent être utilisés pour réduire l'acide chlorique. On opère en solution étendue, rendue azotique et chaude. L'acide chlorhydrique est précipité par l'azotate d'argent (*H. Toussaint*). Cette méthode se transforme en méthode volumétrique, si l'on opère avec une solution titrée d'azotite de plomb, que l'on ajoute à la solution chaude, étendue et azotique, du chlorate à essayer et de l'azotate d'argent. Chaque goutte d'azotite ajoutée produit une réduction locale, avec dépôt immédiat de chlorure d'argent, qui se rassemble facilement par agitation. On s'arrête au moment où la dernière goutte ajoutée ne donne plus aucun trouble. La solution d'azotite de plomb doit être titrée avec un poids connu de chlorate, en agissant dans des conditions semblables. Les résultats sont satisfaisants.

La solution d'azotite de plomb se prépare en décomposant par un courant de gaz carbonique le sous-azotite de plomb mis en suspension dans l'eau. Il se forme du carbonate insoluble que l'on sépare par filtration de la solution d'azotite. Le sous-azotite de plomb est obtenu lui-même sous forme de poudre blanche en faisant bouillir longtemps 1 partie d'azotate de

1. *Zeitschrift für anal. Chem.*, 1895, t. XXXIV, p. 434 ; — *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XVI, p. 105.

plomb, 1 partie et demie de plomb et 50 parties d'eau, puis refroidissant brusquement la liqueur, qui s'est décolorée après être passée au jaune.

III. L'acide sulfureux peut également produire la réduction des chlorates.

IV. Enfin on peut utiliser leur décomposition sous l'action de la chaleur avec départ d'oxygène et formation de chlorure.

Ces diverses méthodes de réduction, avec détermination du chlorure formé permettent le dosage des chlorates mélangés aux azotates.

Mélange de chlorures, hypochlorites et chlorates

Des mélanges de ce genre se produisent dans l'industrie par l'action du chlore sur les lessives alcalines ou par la décomposition électrolytique du chlorure de sodium. On peut remarquer aussi que le chlorure de chaux contient toujours une petite quantité de chlorate, même lorsqu'il a été préparé récemment et avec soin.

Frésénius a proposé de décomposer l'hypochlorite seul par l'acétate de plomb en excès [1] ; il laisse dégager le chlore pendant huit à dix heures, à la température ordinaire, puis précipite, dans la solution filtrée, les sels de calcium et de plomb par le carbonate de sodium ; il évapore presque à siccité et dose le chlorate dans le résidu par la méthode de Bunsen (addition d'acide chlorhydrique, distillation du chlore, qui va agir sur de l'iodure de potassium, enfin dosage de l'iode mis en liberté au moyen d'une solution titrée d'hyposulfite de sodium). Cette méthode est fort bonne pour une recherche scientifique isolée, où l'on n'a pas à regretter le temps employé, mais non pour les opérations de l'industrie, où la simplicité des procédés et la rapidité sont indispensables.

La méthode suivante, que nous croyons pouvoir recommander [2], est tout à la fois très rapide et très exacte. Toutes

1. *Zeitschrift f. anal. Chem.*, t. VI, p. 32.
2. Ad. Carnot, *C. R.*, CXXIIt., p. 449, 1896 ; — *B. Soc. chim. de Paris*, 3 série, t. XV, p. 393 ; — *Ann. d. Mines*, 1898, II.

les opérations s'exécutent successivement sur une seule et même prise d'essai de la solution saline.

1° On détermine d'abord l'hypochlorite par le procédé connu de l'arsénite de sodium (procédé de Penot, p. 309); ce réactif n'exerce absolument aucune réduction sur le chlorate, la liqueur étant neutre ou alcaline.

2° On ajoute ensuite de l'acide sulfurique et une quantité mesurée de sulfate ferreux, dont on titre l'excès par le permanganate de potassium. On détermine ainsi le chlorate d'après la quantité d'oxygène qu'il cède au sulfate ferreux.

3° Enfin, on dose le chlore total provenant soit du chlorure primitif, soit de la réduction de l'hypochlorite et du chlorate, par le procédé de l'azotate d'argent en excès et du sulfocyanure d'ammonium, ce procédé permettant d'opérer dans une liqueur acide, comme celle à laquelle on est conduit par l'opération précédente.

Connaissant directement par les deux premiers essais les proportions exactes d'hypochlorite et de chlorate, on en déduit les quantités correspondantes de chlore; le dernier essai permet donc de connaître, par différence, la quantité de chlore qui existait à l'état de chlorure dans la liqueur primitive. Il n'y a aucun inconvénient à se servir ici d'un dosage par différence, parce qu'il s'applique au sel le plus abondant en général et le moins utile à déterminer exactement.

1° On détermine d'abord l'hypochlorite par l'arsénite de sodium. Pour fixer le moment précis où la réaction est achevée, on porte avec un agitateur en verre une goutte du liquide sur une soucoupe de porcelaine, au contact d'une goutte d'une solution d'iodure de potassium et d'amidon préparée à l'avance[1]. Il se produit par le mélange des deux gouttes une coloration bleue, tant qu'il reste de l'hypochlorite non réduit.

Dès que le mélange cesse de se colorer, on lit le volume de

1. Délayer dans l'eau froide 3 grammes d'amidon, porter à l'ébullition en remuant, ajouter 1 gramme de carbonate de sodium et 1 gramme d'iodure de potassium, étendre à 500 centimètres cubes (Frésénius). Cette solution d'iodure est plus sensible que le papier amidonné ioduré.

la liqueur arsénieuse et on en conclut la proportion d'hypochlorite ou d'acide hypochloreux :

$$As^2O^3 + 2NaClO = As^2O^5 + 2NaCl$$

2° On acidifie légèrement la liqueur, qui ne contient plus que chlorate et chlorure, par de l'acide sulfurique et l'on y verse une quantité mesurée de sulfate ferreux, ou bien on y fait dissoudre du sulfate ferroso-ammonique en quantité au moins égale à 20 fois le poids du chlorate présumé. On chauffe vers 100° à l'abri du contact de l'air, en ajoutant un mélange fait à l'avance de 5 centimètres cubes d'acide sulfurique, 15 centimètres cubes d'eau, qu'on laisse tomber goutte à goutte d'un entonnoir à robinet. On bouche la fiole et on laisse un peu refroidir. L'excès de sel ferreux non peroxydé par le chlorate est déterminé au moyen d'une solution titrée de permanganate. On en déduit la proportion de fer peroxydée, et par conséquent celle du chlorate : 1 de fer correspond à 0,2515 d'acide chlorique d'après l'équation :

$$HClO^3 + 6FeO = HCl + 3Fe^2O^3$$

3° Enfin on dose le chlore total, provenant soit du chlorure primitif, soit de la réduction de l'hypochlorite et du chlorate par le procédé de l'azotate d'argent et du sulfocyanure d'ammonium. Pour cela, après avoir fait disparaître la teinte rosée due au permanganate, en ajoutant un peu de sulfate ferreux, on verse une quantité mesurée d'azotate d'argent, plus que suffisante pour précipiter tout le chlore, et l'on dose ensuite l'excès du sel d'argent au moyen de sulfocyanure d'ammonium, que l'on a titré par comparaison avec la solution de nitrate d'argent. Le sel ferrique précédemment formé par suroxydation du sel ferreux sous l'influence du chlorate sert d'indicateur, en produisant une coloration rouge persistante, dès que le sulfocyanure ne trouve plus d'argent à précipiter. L'acide arsénique provenant de la première opération ne gêne nullement.

Afin d'éviter l'emploi d'une trop grande quantité d'azotate d'argent, qui serait nécessaire à raison de la forte proportion

du chlorure à précipiter, on peut n'employer qu'une partie aliquote de la liqueur.

Le chlore, qui existait primitivement à l'état de chlorure, se calculera aisément en retranchant du chlore total les deux quantités déjà dosées à l'état d'hypochlorite et de chlorate.

Les trois opérations volumétriques se succèdent donc sans interruption et sans préparation distincte.

ACIDE PERCHLORIQUE

Anhydrique perchlorique : $Cl^2O^7 = 183$
Acide perchlorique : $HClO^4 = 100,5$

Cl^2...	38,80	Cl...	35,32	Cl^2O^7...	91,05
O^7...	61,20	O^4...	63,68	H^2O....	8,95
	100,00	H...	1,00		100,00
			100,00		

PERCHLORATES

$MClO^4$ ou $M''(ClO^4)^2$

Les perchlorates sont généralement incolores. Ils sont neutres aux réactifs colorés.

Ils sont, presque tous, très solubles dans l'eau et souvent déliquescents; le perchlorate de potassium seul est peu soluble dans l'eau froide (65 parties d'eau à 15°), mais davantage dans l'eau bouillante.

Ils sont solubles dans l'alcool, à l'exception du perchlorate de potassium, qui est presque complètement insoluble ; cette propriété a été mise à profit pour la séparation du potassium et du sodium (*Sérullas*, *Schlœsing*).

Les perchlorates, lorsqu'on les chauffe, sont plus stables que les chlorates et se forment dans la décomposition ménagée des chlorates ; néanmoins la chaleur les décompose en oxygène et chlorure ; ils fusent sur les charbons ardents.

L'acide sulfurique concentré ne les colore pas. Les agents de la voie humide, qui transforment si aisément les chlorates en chlorures, notamment l'acide chlorhydrique, l'acide sulfureux, l'hydrogène sulfuré, le sulfate ferreux, le zinc ou l'amalgame de sodium en présence des acides, n'ont aucune action sur les perchlorates.

Dosage de l'acide perchlorique.

La méthode est basée sur la fransformation du perchlorate en chlorure sous l'influence de la chaleur et le dosage du chlorure par l'azotate d'argent après dissolution de la masse calcinée. La décomposition du perchlorate se fait dans un creuset de platine, où on le mêle avec un excès de carbonate de sodium; on chauffe jusqu'à fusion longtemps prolongée.

100 de Cl correspondent à 283,1 d'acide perchlorique $HClO^4$.

Mélange de chlorures, chlorates et perchlorates

Les produits de la calcination des chlorates peuvent renfermer, avec les chlorates non décomposés, des chlorures et des perchlorates. On fera trois opérations pour les trois dosages :

A. Le dosage du chlore des *chlorures* s'obtient très facilement en le précipitant par l'azotate d'argent. Si l'on a soin de faire chauffer la liqueur à l'ébullition, il ne pourra se produire d'autre précipité que celui de chlorure d'argent. Il sera encore préférable d'employer le procédé volumétrique par l'azotate d'argent versé en excès, puis addition de sel ferrique et dosage de l'argent resté dissous par le sulfocyanure de potassium.

B. Pour déterminer l'*acide chlorique*, on le réduit dans une partie de la liqueur primitive à l'aide de sulfate ferroso-ammonique employé en quantité au moins vingt fois égale au poids du chlorate présumé. On chauffe vers 100° en ajoutant par petites quantités 5 centimètres cubes d'acide sulfurique étendu de 15 centimètres cubes d'eau. L'opération se fait à l'abri du contact de l'air, comme il a été dit plus haut (p. 318). On titre par le permanganate l'excès de sel ferreux; on a, par

différence, la quantité peroxydée. Par conséquent, on calcule facilement l'acide chlorique, sachant que 100 parties de fer sont peroxydées par 25,15 d'acide chlorique, suivant l'équation déjà indiquée.

C. L'*acide perchlorique* est dosé dans une opération spéciale. Dans ce but, on le réduit d'abord à l'état de chlorure par la voie sèche ; on mêle la poudre saline à analyser avec 4 ou 5 parties de sable quartzeux pur, assez fin, bien lavé et séché. Le mélange est introduit au fond d'un creuset de platine ; on le recouvre d'une épaisseur de sable de 1 à 2 centimètres, et l'on chauffe sur le bec Bunsen de vingt à trente minutes, de façon que le fond seul du creuset soit porté au rouge. Le chlorate et le perchlorate se trouvent ainsi complètement transformés en chlorures sans aucune perte par volatilisation. L'expérience a montré que, s'il y a volatilisation d'un peu de chlorure près du fond, il se condense aussitôt en pénétrant dans la masse moins chaude et perméable de sable, dont la base se trouve parfois agglutinée sur plusieurs millimètres d'épaisseur.

On reprend par l'eau la masse refroidie, on filtre et lave le sable avec la plus grande facilité, enfin on dose le chlore dans la solution neutre, par la solution titrée d'azotate d'argent, en présence de chromate ou d'arséniate alcalin.

Ce dosage fait connaître la proportion de chlore total. Celui du perchlorate se calculera par différence, en retranchant le chlore du chlorate et celui du chlorure déjà déterminés par les opérations précédentes. (A. Carnot)[1].

100 d'acide chlorique $HClO^3$ contiennent 42,01 de Cl
100 d'anhydride chlorique Cl^2O^5 — 47,02 de Cl
100 de chlore correspondent à 283,1 d'acide perchlorique $HClO^4$
— — 237,74 d'anhydride perchl. Cl^2O^7

1. *C. R.*, t. CXXII, p. 452; — *B. Soc. chim.*, 3e série, t. XV; — *Ann. d. Mines*, 1898.

BROME

Br = 80

Le brome, accompagné généralement d'une forte proportion de chlore, se rencontre en combinaison avec les métaux alcalins et le magnésium.

L'eau de mer, quelques sources minérales, les cendres de végétaux marins en renferment une proportion sensible.

On trouve environ $0^{gr},060$ de brome par litre d'eau de l'Océan. D'après Roux, l'eau de la mer Morte contient $3^{gr},150$ de bromure de magnésium et $1^{gr},300$ de bromure de potassium par litre.

Les eaux mères de toutes les salines du continent, et particulièrement de plusieurs salines d'Allemagne, renferment des bromures.

Le bromure d'argent, mélangé de chlorure du même métal, se rencontre au Mexique.

Propriétés. — Liquide à la température ordinaire; couleur rouge brun foncé, odeur forte et irritante, saveur âcre et brûlante; émet des vapeurs rutilantes lourdes, assez abondantes. Point d'ébullition = 63°. Poids spécifique : $d = 2,97$.

Solubilité dans l'eau : 1 partie environ dans 30 parties d'eau. La solubilité est plus forte dans l'alcool et dans l'éther.

Dans le tube de Plücker, les vapeurs de brome donnent un spectre net (Voir t. I, p. 131 et 137).

Le spectre d'absorption du brome, formé de bandes ombrées, représente l'épreuve négative du spectre primaire.

I. **Dosage du brome libre.** — *a.* Le brome à essayer, pesé dans une petite ampoule de verre, est introduit dans une solu-

tion froide d'acide sulfureux, puis on précipite par un excès d'azotate d'argent. Après agitation et dépôt du précipité, on le débarrasse, par l'acide azotique étendu, du sulfite d'argent qu'il contient. On lave enfin par décantation, recueille sur filtre taré, sèche et pèse (Bunsen).

Soit A le poids de brome mis en expérience, B le poids du précipité obtenu (il peut contenir du chlore), on obtiendra la quantité de brome pur par le calcul suivant :

$$x = A - \frac{B - 2{,}34997A}{1{,}69374}.$$

b. On introduit le brome pesé, dans un excès d'iodure de potassium, et l'on dose volumétriquement, par l'hyposulfite, l'iode mis en liberté (t. I, p. 324).

Soit A le brome employé, B la quantité d'iode déterminée volumétriquement, on aura :

$$x = \frac{D - 1{,}5866A}{1{,}9907},$$

ACIDE BROMHYDRIQUE

HBr = 81	Br...	98,75
	H....	1,25
		100,00

Gaz incolore, d'odeur forte et irritante, fumant beaucoup à l'air; très soluble dans l'eau (600 volumes à 10°); formant un hydrate défini $HBr + 2H^2O$, cristallisé vers — 25°.

BROMURES MÉTALLIQUES

Un peu moins volatils que les chlorures correspondants ; en général, solubles dans l'eau. Sont *insolubles* les bromures d'*argent* et de *plomb* et les protobromures de *mercure* et de *palladium ;* nous allons indiquer leurs propriétés au point de vue de l'analyse.

Le *bromure d'argent* AgBr, obtenu par précipitation à l'aide

de l'azotate d'argent, a beaucoup d'analogie avec AgCl ; il est blanc, reste longtemps en suspension, se rassemble par l'agitation ou la chaleur; à la lumière il devient gris, puis noir, sans passer par le rose et le violacé, comme AgCl. Mais la présence d'une petite quantité de AgBr empêche le précipité de AgCl de prendre ces colorations ; le mélange devient gris à la lumière, comme AgBr seul. Il est *insoluble* dans $HAzO^3$ étendu, difficilement *soluble* dans AzH^3 et reprécipité par $HAzO^3$, soluble dans les bromures alcalins, les cyanures et les hyposulfites. Il est décomposé par le *chlore* (comme tous les bromures) par voie sèche et par voie humide ; s'il n'y a pas excès de Cl, il y a seulement mise en liberté de brome :

$$AgBr + Cl = AgCl + Br$$

S'il y a excès de Cl, il se produit du chlorure de brome BrCl. Le chlorure d'argent récemment précipité est entièrement décomposé par une dissolution de bromure alcalin en excès et transformé en bromure d'argent.

Le bromure d'argent est, de même, entièrement transformé en iodure d'argent par une solution d'iodure alcalin en excès.

Le *bromure de plomb* est blanc, grenu, presque insoluble dans l'eau, *insoluble* dans l'*alcool*. L'acide azotique étendu le dissout en partie ; le même acide concentré le décompose partiellement en mettant en liberté un peu de Br.

L'acide sulfurique le décompose, mais assez difficilement, en Br, HBr et SO^2 ; en chauffant longtemps, on arrive à transformer tout en sulfate de plomb.

Le *bromure mercureux* HgBr est blanc ; nettement insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide azotique, qui le transforme en bromure mercurique $HgBr^2$ soluble ; décomposé par l'acide sulfurique concentré ; il devient lentement gris à la lumière.

Le *bromure de palladium* est d'un rouge très foncé ; presque insoluble dans l'eau, mais soluble entièrement dans l'acide azotique étendu ; il est aussi soluble dans les *chlorures* et *bromures* alcalins, propriété à noter, parce que l'iodure est insoluble dans ces dissolutions.

Tous ces bromures sont très facilement décomposés par le chlore.

Les *bromures insolubles* sont bien décomposés par fusion avec les carbonates alcalins et reprise par l'eau.

Les *bromures solubles* (tels que les bromures alcalins, etc.) sont rapidement décomposés par le chlorure; il se fait soit du brome libre, soit du chlorure de brome, si l'on emploie un excès de chlore. Ils sont décomposés par l'acide azotique à l'aide de la chaleur; il y a production d'eau régale par l'action de l'acide bromhydrique sur l'acide azotique et dégagement de vapeurs de brome, qui donnent une couleur rouge orangé, sensible; si le poids de bromure est suffisant, les vapeurs ne se produisent qu'en chauffant et non à froid. Les bromures sont décomposés par l'acide sulfurique concentré avec production de sulfate, acide sulfureux, acide bromhydrique et brome libre.

La proportion de Br formé ne dépasse pas le centième de la quantité de HBr, quand l'acide sulfurique est à moins de 70 0/0 ; il ne se fait que des traces de Br libre, quand l'acide est à moins de 30 0/0.

Si on met de l'amidon dans la dissolution d'un bromure, puis de l'acide azotique et qu'on chauffe doucement, l'amidon est coloré en brun par le brome libre.

Même effet avec le chlore, remplaçant l'acide azotique ; mais le moindre excès de chlore fait disparaître la coloration.

Caractères distinctifs des bromures. — Il n'y a à considérer que le cas des dissolutions; car, si l'on avait à rechercher le brome dans une matière insoluble, on ferait d'abord la transformation, par fusion avec carbonate de sodium, en bromure soluble et la reprise par l'eau.

Quand on est assuré de l'absence du chlore, on reconnaît les bromures par l'azotate d'argent versé dans la liqueur acidulée par l'acide azotique. On obtient un précipité blanc de bromure d'argent, soluble dans l'ammoniaque, devenant gris à la lumière.

Quand il peut y avoir des chlorures, on opère ainsi :

Dans un tube fermé par un bout, on met la dissolution, on verse de l'*éther*, puis *peu à peu* de l'eau de chlore; on agite chaque fois. On observe si l'éther, qui vient se rassembler à la surface de la liqueur aqueuse, se colore en brun par le brome mis en liberté, qu'il dissout. Il faut éviter tout excès de chlore, qui ferait du chlorure de brome, également soluble dans l'éther, mais beaucoup moins coloré que le brome. Ce caractère est très sensible et permet de reconnaître de simples traces de brome.

On préfère souvent employer le *chloroforme* ou le *sulfure de carbone* à la place de l'éther; les gouttelettes se rassemblent au fond du tube et sont colorées en brun d'une manière encore plus sensible.

Quand il y a beaucoup d'alcalis ou de carbonate de sodium dans la liqueur, l'emploi du chlore est difficile; car il faudrait arriver à saturer l'alcali, pour que le brome fût mis en liberté; on serait exposé à dépasser la quantité de chlore strictement suffisante et à former du chlorure de brome, dont la coloration serait difficilement perceptible. On peut recourir à l'acide azotique; mais, comme cet acide ne décompose les bromures qu'à l'aide de la chaleur, il faut avoir soin de chauffer préalablement la dissolution, puis on verse progressivement l'acide, jusqu'à ce que la liqueur devienne franchement acide. On agite chaque fois et on observe si l'éther se colore.

On peut reconnaître le brome dans une *liqueur neutre* (sans carbonates alcalins), en y versant une dissolution d'azotate de palladium $Pd(AzO^3)^2$; il se fait un précipité rouge très foncé de $PdBr^2$, ou une coloration rouge très sensible, s'il y a seulement des traces de bromure. Le protochlorure de palladium $PdCl^2$ ne donne pas de précipité.

Les bromures peuvent se reconnaître en présence des chlorures par la coloration variant du jaune paille au rouge orangé que prend la liqueur dans un tube après addition de chlorure d'or (Crookes). Cette coloration, due à la formation de bromure d'or, ne doit être considérée comme caractéristique qu'en l'absence d'iodures.

Un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse agissant à chaud sur un bromure dégage des vapeurs rouges de brome. Lorsqu'on se trouve en présence d'un excès de chlore, on place le mélange dans une petite cornue, on recueille à part les premières gouttes distillées, et on voit si elles colorent l'empois d'amidon en jaune rougeâtre.

Le chromate de potassium et l'acide sulfurique, agissant à chaud sur un bromure, fournissent un dégagement de brome pur. Les vapeurs condensées se décolorent entièrement par l'ammoniaque (différence avec le chlore).

Nous avons déjà indiqué (t. I, p. 292) d'autres caractères servant à la recherche des bromures. Rappelons simplement l'emploi du papier à la fluorescéine, qui vire du jaune au rose en présence de traces de brome (Baubigny). Pour rechercher le brome, on traite dans un tube à essai une petite quantité de sel par 15 centimètres cubes d'une solution de sulfate de cuivre saturé à froid et $0^{gr},6$ de permanganate, et on chauffe au bain-marie en plaçant à l'orifice du tube le papier imprégné de fluorescéine. S'il y a des iodures, on aura dû les transformer en iodates en chauffant au préalable avec un peu de permanganate sans sulfate de cuivre. Le procédé n'est pas applicable à un mélange de chlore et de brome libres.

Chalumeau. — On opère comme pour la recherche du chlore, en formant une perle de sel de phosphore et oxyde de cuivre, puis mélangeant avec la matière et fondant au bout du fil de platine; la flamme prend une coloration *bleu-verdâtre*, de teinte plus verte qu'avec le chlore, mais difficile à distinguer nettement.

Dosage du brome dans les bromures.

Le dosage se fait à l'état de bromure d'argent :

100 parties de AgBr répondent à 42,55 de Br.

Nous considérerons deux cas, selon que les bromures sont ou non exempts de chlorures.

Premier cas. — *Dissolution contenant des bromures et pas de*

chlorures. — On opère presque comme pour le dosage du chlore ; il ne faut pas rendre la liqueur acide par l'acide azotique avant de verser l'azotate d'argent, de crainte que du brome, mis en liberté par l'action de l'acide azotique sur l'acide bromhydrique, ne soit perdu. Si la liqueur contient du carbonate de sodium, afin d'éviter la précipitation de carbonate d'argent en grand excès, on sature d'avance presque complètement par l'acide azotique, sans arriver à une liqueur acide ; le précipité AgBr n'est alors mêlé que d'un peu de carbonate de d'argent. Quand il est rassemblé, on acidule par l'acide azotique. On lave le précipité, on sèche et pèse avec les mêmes précautions que pour AgCl.

Deuxième cas. — *Dissolution contenant des bromures et des chlorures.* — Un assez grand nombre de méthodes ont été proposées pour arriver au dosage des deux éléments Br et Cl.

Dans les unes (A), on cherche à les peser sous la forme de sels d'argent et à les calculer, sans en opérer la séparation ;

Dans d'autres (B), on cherche à séparer les sels par des désolvants ; dans d'autres encore (C), on a recours à des oxydants pour les séparer.

D'autres enfin, que nous indiquerons plus loin, sont fondés sur des procédés volumétriques ou colorimétriques.

A) Calcul après pesée sous forme de sel d'argent.

I. On fait deux opérations successives :

1° Par l'azotate d'argent on précipite ensemble AgBr et AgCl, on lave avec grand soin, sèche et pèse ensemble = P ;

2° On place dans une boule de verre peu fusible ou dans une nacelle de porcelaine tarée, et on chauffe au rouge sombre dans un courant de *chlore sec ;* le bromure est changé en chlorure. Soit P′ le poids de chlorure total obtenu. On peut calculer x, le poids du brome, en écrivant :

$$\frac{x}{P - P'} = \frac{Br}{Br - Cl} = \frac{80}{44,5} = 1,798.$$

I *bis.* 1° On peut employer la voie humide pour transformer le mélange de AgBr et AgCl en chlorure d'argent renfermant tout le métal.

On met en suspension dans l'eau le précipité pesé, on fait arriver un courant de chlore. On agite et on chauffe un peu pour dégager le chlorure de brome. L'inconvénient est d'avoir à recueillir le précipité de nouveau sur filtre taré, sécher et peser. L'exactitude est moindre que par voie sèche à cause de l'hygrométricité du papier.

Nota. — La méthode I est assez exacte quand le brome est en proportion un peu forte ; elle l'est beaucoup moins, lorsque le brome est en quantité très petite, comme dans les eaux-mères des marais salants, parce qu'alors P — P′ est très petit ; les plus faibles erreurs dans les pesées prennent dans ce cas une grande importance relativement à la proportion de brome.

On évite l'inconvénient dû à la disproportion des quantités de Br et de Cl, en ne versant dans la liqueur froide qu'une petite quantité d'azotate d'argent, de manière à ne précipiter que 1/4 ou 1/5 du chlore, s'il y a 1 partie de brome pour 1.000 parties environ de chlore. En présence de 10.000 parties, il suffira de précipiter 1/10 du chlore ; avec 50.000 parties, 1/30 suffira, et 1/60 seulement pour 100.000. On agite fortement et on laisse assez longtemps le précipité en contact avec le liquide en agitant fréquemment. Le précipité contient *certainement tout le brome ;* on le traite comme précédemment pour calculer le poids du brome, ou bien on détermine celui du bromure d'argent d'après la formule :

$$\frac{y}{P - P'} = \frac{AgBr}{AgBr - AgCl} = \frac{188}{44,5} = 4,224$$

Dans une deuxième opération, on précipite la totalité de AgBr et AgCl, on pèse, et on retranche du poids total obtenu le poids du bromure, calculé d'après la première expérience.

II. Pisani a proposé l'addition d'une quantité connue d'azotate d'argent employé en léger excès. Le précipité est pesé et l'argent restant dans la liqueur est dosé avec l'iodure d'amidon. La proportion de brome est déduite du poids du précipité et de la proportion d'argent qu'il contient.

III. Le brome total et une partie du chlore sont précipités

par addition d'une quantité connue d'azotate d'argent. Le poids du précipité, d'une part ; la proportion d'argent employée, d'autre part, permettent le calcul des proportions relatives de Cl et de Br (Mohr).

IV. Wackenroder a proposé la réduction, par l'hydrogène, du mélange de chlorure et bromure d'argent et la pesée de l'argent réduit. Cette réduction, assez difficile à obtenir complète, ne présente pas d'avantage sur la transformation en chlorure indiquée plus haut.

B) Séparation par des dissolvants.

V. On arrive à concentrer tout le bromure alcalin avec très peu de chlorure en le dissolvant par l'alcool absolu. A cet effet, on ajoute à la solution des acides ou des sels halogénés un excès de carbonate de sodium, on évapore à siccité, on épuise le résidu par l'alcool absolu chaud ; on évapore la solution alcoolique après addition d'une goutte de soude ; on dissout le résidu dans l'eau et on précipite par l'azotate d'argent dans les conditions habituelles. Le bromure d'argent ainsi obtenu ne contient qu'une faible quantité de chlorure ; on le traite, comme ci-dessus, par un courant de chlore (*Frésénius*).

VI. Une séparation *approchée* du chlore et du brome peut s'obtenir en les précipitant d'abord *ensemble* à l'état de chlorure et de bromure d'argent, puis reprenant le précipité aussitôt qu'il est déposé (et, s'il y a lieu, lavé par décantation à l'abri de la lumière) par une solution étendue d'ammoniaque. L'ammoniaque ordinaire, étendue de vingt fois son volume d'eau, dissout environ 250 fois plus de chlorure que de bromure d'argent. Cette méthode peut être appliquée avec quelque approximation, lorsque le brome est en excès par rapport au chlore ; elle serait très inexacte dans le cas inverse (*Babu*).

C) Emploi des oxydants.

VII. Distillation modérée en présence de bioxyde de manganèse et d'acide chlorhydrique. Le brome passant en premier lieu est recueilli dans une solution ammoniacale un peu concentrée. On arrête l'opération dès que la coloration due aux vapeurs de brome a disparu. Le liquide ammoniacal renfermant

tout le brome ne contient qu'une faible partie du chlore total (*Mohr*).

VIII. *Vortmann* a proposé l'emploi de bioxyde de plomb agissant en présence d'acide sulfurique[1]; mais *Berglund* a montré que cette réaction est incomplète[2]; il a conseillé le permanganate mélangé au bisulfate de potassium. Par cette dernière

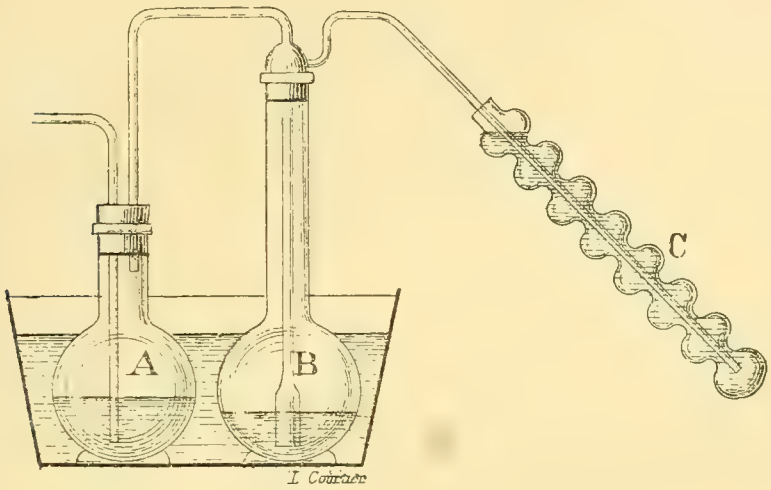

Fig. 63.

méthode, une partie du chlore se dégage avec le brome lorsque le chlorure est en excès; on doit alors effectuer une seconde distillation.

IX. *Engel* a proposé le persulfate d'ammonium agissant dans la proportion de 3 à 5 grammes sur 1 à 2 grammes de substance dissoute dans 150 centimètres cubes d'eau environ. Le brome mis en liberté est entraîné par un courant d'air à la température de 80 à 90°[3].

X. *Baubigny* et *Rivals* utilisent l'action du permanganate de potassium en présence de sulfate de cuivre. Un poids de sel ne contenant pas plus de 250 milligrammes de NaCl est dissous dans 100 centimètres cubes d'une solution placée dans un ballon à long col B (*fig.* 63), contenant 15 à 16 0/0 de sulfate de cuivre et 7 à 8 0/0 de permanganate. Ce ballon est

1. *D. chem. Gesell.*, XV, p. 812 et 1106.
2. *Id.*, XXIV, p. 184.
3. *Bulletin de la Soc. chim.*, t. XI, p. 524.

fermé par un bouchon rodé, muni d'un tube d'arrivée d'air pénétrant jusqu'au fond et d'un tube de dégagement aboutissant dans un condenseur C, formé d'une série de petites boules séparées par des étranglements. Il est plongé dans un bain-marie à côté d'un autre ballon A contenant une certaine quantité d'eau dans laquelle barbotte l'air avant de pénétrer dans le ballon à réaction. Ce dispositif a pour but d'éviter la concentration de la liqueur pendant l'opération. Le condenseur est rempli d'une solution de soude à 4 0/0.

L'entraînement du brome est complet sous l'action de la chaleur. Lorsqu'il est terminé, on décante le liquide alcalin, on y ajoute un peu d'acide sulfureux, puis un mélange d'azotate d'argent au dixième et d'acide azotique, ce dernier employé en assez forte quantité. On porte à une température voisine de l'ébullition et on recueille, après refroidissement, le bromure d'argent pur qu'il suffit de peser. La méthode est très précise[1].

XI. Enfin d'après *Villiers* et *Fayolle*, le brome peut être mis en liberté par l'acide chromique agissant à froid ; on l'entraîne soit par le sulfure de carbone, soit par un courant d'air ; le chlore n'est pas déplacé dans ces conditions.

Méthodes volumétriques pour le dosage du brome.

Il est inutile de s'arrêter aux méthodes qui ne s'appliqueraient qu'aux bromures exempts de chlorures ; car ce cas ne se présente presque jamais. On y appliquerait d'ailleurs sans changement les méthodes indiquées pour les chlorures : 1° emploi d'une solution titrée d'azotate d'argent ; 2° emploi d'une quantité connue d'azotate d'argent, dont on détermine l'excès au moyen d'iodure d'amidon.

A. — Pour de petites quantités de brome, en présence de chlorures, comme cela se présente dans les eaux-mères, on peut recommander la méthode donnée par *Figuier*[2], fondée sur le déplacement du brome par une quantité précisément

1. *C. R.*, t. CXXV, p. 527 et 607 ; *Annales de Chimie analytique*, 1897, p. 204, 425, 448.
2. *Ann. de Phys. et de Chim.*, t. XXXIII, p. 303.

équivalente de chlore et sur la coloration jaune passagère que le brome libre donne au liquide, qui, par ébullition, redevient incolore.

On prend de l'eau de chlore étendue, qu'on titre, au moment de s'en servir, par l'iodure de potassium et l'hyposulfite ; on la met dans une burette enveloppée de papier noir pour la soustraire à l'action de la lumière, qui sans cette précaution serait assez rapide, et on la verse par petites portions dans l'eau-mère, chauffée d'avance presque à l'ébullition. Chaque addition produit une coloration jaune par le brome libre ; on chauffe deux ou trois minutes pour dégager la vapeur de brome et décolorer la liqueur ; puis on laisse refroidir deux minutes et on ajoute un peu d'eau de chlore. On recommence ainsi jusqu'à ce qu'une addition nouvelle ne produise plus de coloration, et on prend note du volume d'eau de chlore employé jusqu'à cette addition. L'opération dure quelquefois un peu longtemps ; il est alors prudent de refaire à la fin le titrage de l'eau de chlore et de prendre la moyenne des deux titrages initial et final.

Frésénius a recommandé d'opérer dans un ballon fermé, portant trois tubes : l'un pour faire arriver et un autre pour laisser dégager un courant d'acide carbonique destiné à entraîner le brome mis en liberté ; le troisième n'est autre que la pointe effilée de la burette. On peut alors maintenir constamment à une douce ébullition, et l'opération se fait plus vite. Si l'on opère sur des eaux alcalines, on doit les acidifier faiblement par l'acide chlorhydrique. Les protoxydes de fer ou de manganèse, l'iode, les matières organiques faussent les résultats.

B. — La méthode de *Reimann* est également basée sur le déplacement du brome par le chlore ; il opère en présence de sulfure de carbone et ajoute du chlore jusqu'à ce que la teinte jaune-orangé due au brome libre fasse place à une teinte jaune pâle due au chlorure de brome.

La liqueur neutre contenant le bromure est placée dans une fiole pouvant être fermée à l'émeri, on y ajoute 1 centimètre cube de sulfure de carbone, puis de l'eau de chlore titrée. Le

sulfure vire successivement au jaune, puis à l'orangé, au jaune, et devient finalement au blanc jaunâtre. A ce moment 2 atomes de chlore ont été employés pour 1 atome de brome :

$$KBr + 2Cl = KCl + BrCl,$$

La réaction finale, assez difficile à observer, peut être rendue plus nette par comparaison avec une solution de chromate de potassium faiblement colorée. Les résultats sont satisfaisants.

C. — Enfin le déplacement du brome par le chlore et la coloration qu'il communique à l'éther, au chloroforme ou au sulfure de carbone, permettent l'emploi d'une méthode colorimétrique basée sur l'intensité des colorations obtenues, comparée à celles de solutions de brome de titre connu, obtenues dans les mêmes conditions. L'eau de chlore peut être remplacée par l'hypochlorite de sodium. Le point délicat est de n'ajouter que juste la proportion de réactif nécessaire pour le déplacement complet. Trop ou trop peu produirait une teinte trop faible. Il est bon d'enlever de temps en temps le sulfure de carbone coloré et de le remplacer par du sulfure neuf, ce qui permet de mieux saisir la fin de la réaction (*Caignet*).

ACIDE BROMIQUE $HBrO^3$.

L'acide bromique n'est connu qu'à l'état de dissolution incolore. Douée d'un grand pouvoir oxydant, elle rougit, puis décolore le tournesol ; elle oxyde les acides sulfhydrique, sulfureux, phosphoreux, etc. ; elle est encore réduite par les hydracides et par le zinc ; elle se décompose à l'ébullition.

On établit sa composition en opérant sa réduction au moyen d'acide sulfureux pur. On détermine ensuite par l'azotate d'argent l'acide bromhydrique et par l'azotate de baryum l'acide sulfurique formés, et on peut fixer ainsi le rapport du brome à l'oxygène.

Bromates. — Les bromates répondent à la formule : $MBrO^3$.

La chaleur les décompose avec dégagement d'oxygène et formation de bromures.

Ils sont moins solubles dans l'eau que les chlorates correspondants : ceux de potassium, baryum, strontium, sont peu solubles à froid, assez solubles à chaud ; celui de plomb est peu soluble ; ceux d'argent et de mercure sont à peu près insolubles dans l'eau à froid et à chaud.

Les carbonates alcalins, surtout le carbonate de sodium, décomposent par ébullition les bromates insolubles ou peu solubles.

L'acide sulfurique étendu et froid déplace l'acide bromique dans les dissolutions ; à chaud ou un peu concentré, il décompose l'acide bromique en brome et oxygène ; très concentré, il peut produire une détonation, comme avec les chlorates.

L'acide azotique froid et étendu déplace l'acide bromique ; chaud, il le décompose en partie ou en totalité.

Les acides chlorhydrique et bromhydrique décomposent les bromates avec mise en liberté de brome et de chlore.

$$MBrO^3 + 6HBr = MBr + 6Br + 3H^2O.$$
$$MBrO^3 + 6HCl = MCl + Br + 5Cl + 3H^2O.$$

L'hydrogène sulfuré a une action très énergique sur les bromates dissous : 1° Si le métal ne donne pas de sulfure insoluble, il se fait un bromure avec précipitation de soufre :

$$MBrO^3 + 3H^2S = MBr + 3S + 3H^2O ;$$

2° Si le métal forme un sulfure insoluble, il se dépose, mêlé de soufre ; l'acide bromhydrique reste en solution. L'action peut se produire même sur les bromates insolubles, tel que celui de plomb en suspension dans l'eau, mais elle est alors très lente et difficilement complète.

L'acide sulfureux réduit les bromates en bromures.

Les bromates fusent sur le charbon et détonent sous l'influence de la chaleur ou de la percussion, lorsqu'ils sont mélangés à du soufre ou à du charbon.

L'acétate de plomb précipite en blanc les solutions de bromates, qui ne sont pas trop étendues.

L'azotate mercureux donne un précipité blanc jaunâtre, insoluble dans l'acide azotique froid.

L'azotate d'argent fournit un précipité blanc, peu soluble dans l'acide azotique, soluble dans l'ammoniaque.

La déflagration sur le charbon, la décomposition par l'acide sulfurique avec dégagement de brome et d'oxygène, et la précipitation par l'azotate d'argent suffisent pour caractériser nettement un bromate.

Dosage de l'acide bromique. — Il se fait très rarement.

On peut le réaliser sous forme de bromate d'argent, tenant 50,85 0/0 de Br^2O^5, quand la liqueur ne renferme que des bromates ou, du moins, est bien neutre et ne contient aucun autre corps précipitable par le sel d'argent.

Si la liqueur n'est pas dans ces conditions, on neutralise par la potasse ou l'on ajoute un excès de carbonate de sodium, on évapore à sec, on calcine, on reprend par l'eau et l'on dose, à l'état de bromure d'argent, le brome existant dans la solution.

Dans le cas d'un mélange de bromates et de bromures, on dose, dans un premier essai, le brome total après calcination; dans une deuxième expérience, on traite par l'acide chlorhydrique à chaud, et l'on reçoit le mélange de brome et de chlore dégagés dans une solution d'acide sulfureux ou d'iodure de potassium; enfin on détermine soit l'acide sulfurique formé à l'aide d'un sel de baryum, soit l'iode mis en liberté au moyen de l'hyposulfite titré.

IODE

I = 127

Propriétés. — L'iode est solide à la température ordinaire, en lames cristallines et brillantes, d'un gris de fer et d'éclat semi-métallique, faciles à pulvériser ; son poids spécifique est voisin de 5,0 ($d = 4,948$ à $+ 17°$) ; il fond vers 114° et entre en ébullition vers 200°, en donnant de belles vapeurs violettes, très caractéristiques. Même à une température bien plus basse, il émet des vapeurs ; aussi se déplace-t-il lentement par sublimation dans un flacon bien fermé dont les parois sont inégalement chaudes. Son odeur est assez forte, mais moins prononcée que celle du chlore et du brome. Il jaunit ou brunit la peau, mais passagèrement.

Il se dissout en faible quantité (1/5.542 à 10°) dans l'eau, qu'il colore en brun clair, en quantité plus grande dans l'eau chargée d'acide iodhydrique et surtout chargée d'iodure de potassium.

Il est bien soluble dans l'alcool et l'éther, qui prennent, comme la dissolution aqueuse d'iodure de potassium, une teinte d'un brun rouge foncé. Il se dissout aussi très bien dans la benzine, le chloroforme et le sulfure de carbone, qu'il colore en violet améthyste.

Il détruit faiblement les couleurs végétales. Il forme avec l'amidon et l'empois d'amidon un composé remarquable, qui est d'un bleu foncé quand la proportion d'iode est appréciable, et d'un rose violacé quand il s'agit de simples traces d'iode.

Ce composé paraît être bien défini et répondre à une formule constante, où il entre un peu d'acide iodhydrique :

$$C^6A^{10}O^5 + HI,$$

d'après les recherches de Bondonneau-Mylius[1].

L'iodure d'amidon perd progressivement sa couleur bleue sous l'action de la chaleur ; si l'on chauffe vers 80°, la coloration arrive à disparaître complètement ; elle reparaît par refroidissement, quand l'action de la chaleur n'a pas été assez prolongée pour volatiliser l'iode.

En ayant soin d'opérer en liqueur froide, l'empois d'amidon est un réactif extrêmement sensible pour l'iode libre ; mais l'iodure d'amidon est détruit par les alcalis libres, par le chlore, par le brome et aussi, du moins à chaud, par divers agents réducteurs ; l'iode, passant à l'état d'iodure, de chlorure d'iode, d'acide iodique ou d'acide iodhydrique, n'a plus aucun effet sur l'amidon. A froid, l'iodure d'amidon n'est pas décoloré par les acides étendus, oxydants ou réducteurs (acides azotique, chlorhydrique, sulfhydrique et même sulfureux).

La sensibilité de la réaction fournie par l'iodure d'amidon est diminuée par la présence de l'alun et des sulfates de potassium, de sodium, de magnésium. Elle n'a pas lieu en présence de quelques matières organiques, comme l'albumine, qui, s'emparant de l'iode, empêchent la coloration en bleu de l'amidon.

L'iode présente, au point de vue de ses affinités, de grandes analogies avec le chlore et le brome. Cependant ses composés oxygénés sont plus stables que ceux des deux autres corps ; ses combinaisons avec l'hydrogène et avec les métaux sont, au contraire, moins stables et facilement transformées par le chlore ou le brome libre.

DOSAGE DE L'IODE LIBRE

Le dosage de l'iode libre peut se faire par l'une des méthodes volumétriques déjà exposées dans le tome I (page 819 et sui-

1. *Bull. Soc. chim.*, t. XLVIII, p. 462.

vantes : *hyposulfite de sodium*, p. 820; *arsénite de sodium*, p. 825).

Iode mêlé de chlore[1]. — Faire dissoudre un poids déterminé de l'iode à examiner dans une solution froide d'acide sulfureux. Précipiter par un excès d'azotate d'argent et faire digérer avec de l'acide azotique étendu pour dissoudre le sulfite d'argent. Recueillir, laver, sécher et peser l'iodure d'argent mêlé de chlorure.

Appelant x la quantité véritable d'iode existant dans le mélange, B le poids du précipité, A celui de l'iode impur, on aura :

$$x = A - \frac{B - 1,851A}{2,1929}.$$

ACIDE IODHYDRIQUE

HI = 128	I....	99,22
	H...	0,78
		100,00

L'acide iodhydrique gazeux est un composé instable, formé avec absorption de chaleur et se dédoublant facilement en iode et hydrogène; par suite, il agit comme réducteur énergique. La densité du gaz est 4,44.

Il est extrêmement soluble dans l'eau et forme à 0° une solution saturée, deux fois plus dense que l'eau, qui fume fortement à l'air. Chauffée, elle abandonne du gaz et atteint une composition fixe à l'ébullition, qui se fait à la température de 127° sous la pression normale. L'hydrate distillé renferme 57 0/0 d'acide iodhydrique avec une densité de 1,67 ; sa composition répond à peu près à $HI + 5H^2O$.

La dissolution aqueuse d'acide iodhydrique est incolore ; elle n'est pas altérée par la lumière seule, mais elle est lentement décomposée par l'oxygène de l'air et brunit par suite de la mise en liberté d'une partie de l'iode. Au bout de quelque temps, l'acide ne peut plus dissoudre tout l'iode et celui-ci se dépose en cristaux.

1. Bunsen, *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, MXXXVI, p. 274, 276.

La solution d'acide iodhydrique transforme en iodures la plupart des oxydes métalliques :

$$M^2O + 2HI = 2MI + H^2O.$$

Elle agit comme réducteur sur les peroxydes et sur divers composés oxygénés des métalloïdes ; par exemple, avec les bioxydes de plomb et de manganèse, de l'iode est mis en liberté :

$$MnO^2 + 4HI = MnI^2 + 2H^2O + 2I$$

il en est de même si l'on traite un iodure par l'acide sulfurique en présence du bioxyde de manganèse.

$$MnO^2 + 2KI + 2H^2SO^4 = MnSO^4 + K^2SO^4 + 2H^2O + 2I.$$

Avec l'acide iodique ou un iodate en dissolution, il y a réduction immédiate :

$$HIO^3 + 5HI = 3H^2O + 6I$$

l'acide azotique, renfermant un peu de produits nitreux, est également réduit, même à froid et en liqueur étendue ; mais l'acide azotique pur doit être concentré et chauffé ; il se produit alors des vapeurs violettes d'iode et une coloration brune du liquide.

$$HAzO^3 + HI = AzO^2 + H^2O + I.$$

L'acide sulfurique peut aussi être réduit, si l'on opère en solution concentrée :

$$H^2SO^4 + 2HI = SO^2 + 2H^2O + 2I$$

et, comme l'acide sulfureux lui-même est réduit dans ces conditions, il peut y avoir mise en liberté d'iode et production de soufre ou même d'hydrogène sulfuré :

$$SO^2 + 4HI = S + 2H^2O + 4I$$
$$SO^2 + 6HI = H^2S + 2H^2O + 6I.$$

Mais, en solution étendue, des réactions opposées se produisent, l'iode libre agissant alors comme oxydant sur l'acide sulfureux ou sur l'hydrogène sulfuré :

$$SO^2 + 2H^2O + 2I = H^2SO^4 + 2HI$$
$$H^2S + 2I = S + 2HI.$$

Le sens de la réaction change donc avec la concentration de la liqueur ; c'est une observation qu'il importe de ne pas perdre

de vue, lorsqu'on veut produire l'une des actions inverses. La différence paraît tenir à ce que l'acide iodhydrique en dissolution se comporte comme l'acide gazeux, lorsqu'il y a plus de 50 0/0 d'hydracide, limite qui correspond à $HI + 6,5H^2O$ (Berthelot[1]).

L'*acide iodhydrique* peut transformer divers chlorures ou bromures en iodures, soit à sec, soit en présence de l'eau. Ainsi le chlorure d'argent précipité jaunit au contact de cet acide, le protochlorure de mercure (calomel) devient jaune verdâtre, le chlorure de plomb devient jaune par suite de transformation en iodures correspondants. C'est la réaction opposée à celle que produit le *brome* vis-à-vis des iodures ou le *chlore* vis-à-vis des bromures ou des iodures.

L'une et l'autre de ces actions s'expliquent fort bien par les considérations de thermochimie, que Berthelot résume ainsi : « Le chlore dégage, en général, plus de chaleur que le brome et celui-ci plus que l'iode, en s'unissant aux métaux et à l'hydrogène, tandis que l'acide iodhydrique dégage plus de chaleur que l'acide bromhydrique, et celui-ci plus que l'acide chlorhydrique, en se combinant avec l'oxyde d'argent et divers autres oxydes métalliques[2]. »

IODURES MÉTALLIQUES

Les iodures ont beaucoup d'analogie avec les chlorures :

Chaleur. — Chauffés à l'abri de l'air, ils ne sont généralement pas décomposés ; quelques-uns se volatilisent, au moins en partie. Ils sont décomposés au contact de l'air, à l'exception des iodures alcalins et de ceux d'argent, de plomb et de bismuth, qui résistent au rouge.

Eau. — Les iodures alcalins sont solubles dans l'eau, ainsi que quelques autres iodures ; mais un assez grand nombre

1. *Mécanique chimique*, II, p. 499-503.
2. *Soc. chim.*, t. XLVII, p. 162, 1887.
3. *Mécanique chimique*, II, p. 539.

sont insolubles ou peu solubles ; parmi ceux-ci plusieurs présentent des couleurs caractéristiques :

insoluble dans l'eau	AgI, blanc jaunâtre.
—	PbI^2, jaune, soluble dans l'acide azotique étendu.
—	Hg^2I^2 (protoiodure), beau vert, facilement décomposé.
peu soluble	HgI^2 (biiodure), rouge vif, facilement soluble dans les chlorures et les iodures.
insoluble	Cu^2I^2 (protoiodure), blanc, soluble dans les iodures alcalins, facilement décomposé à chaud par l'acide azotique.
—	PdI^2 (protoiodure), brun rouge foncé, presque noir.
peu soluble	PtI^2 (protoiodure), brun très foncé, presque noir, soluble dans l'acide azotique étendu.

L'insolubilité des iodures d'Ag et de Pd est utilisée pour le dosage de l'iode.

Iodure d'argent. — Le précipité jaune clair obtenu par voie humide est bien insoluble dans l'eau, — insoluble dans l'acide azotique étendu, partiellement décomposé par l'acide azotique concentré. Il est à peine soluble (1/2.500 environ) dans l'*ammoniaque* de densité 0,89 à 0,95; mais il blanchit au contact de ce réactif.

Il est facilement soluble dans les *cyanures* et les *hyposulfites* alcalins ; il est encore assez soluble dans une dissolution concentrée d'acide iodhydrique, mais tout à fait insoluble dans la même liqueur très étendue.

Il est facilement décomposé par Cl et Br, par *voie humide* ou par *voie sèche*, tandis que les acides HCl et HBr sont sans action sur lui. Les acides sulfurique et azotique le transforment, mais un peu difficilement, avec dégagement d'iode.

A la *lumière*, il devient gris, puis noir ; il reprend sa couleur primitive sous l'action d'une dissolution d'iode. Il peut être fondu sans décomposition.

Protoiodure de palladium PdI^2. — Produit par voie humide, il forme un précipité d'un brun presque noir, floconneux, insoluble dans l'eau et dans l'acide azotique étendu, à peine soluble dans les dissolutions étendues d'acide chlorhydrique et de *chlorures alcalins*, qui dissolvent au contraire facilement le protobromure $PdBr^2$.

ACTION DES RÉACTIFS

Les *iodures solubles* sont, en général, partiellement décomposés, à l'exception des iodures alcalins, quand on évapore à sec leurs dissolutions.

Ils sont aussi décomposés par presque tous les corps, qui cèdent facilement de l'oxygène par voie humide; il y a alors mise en liberté d'iode.

Le *chlore gazeux* et l'*eau de chlore* déplacent facilement l'iode; mais, s'il y a un excès du réactif, il se combine avec l'iode libre et forme du chlorure d'iode ICl, qui est moins coloré et qui n'a pas les mêmes réactions que l'iode. En présence d'empois d'amidon, il y a d'abord coloration en bleu; mais la coloration disparaît par une nouvelle addition de chlore. S'il y a très peu d'iodure, il est difficile de ne pas dépasser la limite et de reconnaître l'iode par ce moyen.

L'*acide azotique*, surtout lorsqu'il contient un peu de composés nitreux ($HAzO^2$ ou AzO^2), décompose très facilement les iodures, même dans des dissolutions très étendues. Si les liqueurs sont plus ou moins concentrées, il peut y avoir *dépôt d'iode* en poudre ou en lamelles noires avec dégagement d'oxyde azotique et de vapeurs d'*iode* ou bien simple *coloration* de la liqueur en rouge brun.

De très faibles quantités d'iode sont révélées par la coloration de l'empois d'amidon, quand on ajoute à la dissolution un peu d'acide azotique fumant, ou d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique tenant en dissolution du peroxyde d'azote ou encore de l'azotite de potassium avec un peu d'acide sulfurique.

Les iodures *solubles* ou *insolubles* sont décomposés, quand on les chauffe avec de l'acide sulfurique et du bioxyde de manganèse ou de chromate de potassium, et on peut reconnaître la mise en liberté d'iode par les vapeurs violettes qui se dégagent, ou, sur une faible quantité, par l'action de ces vapeurs sur une bande de papier trempée dans l'empois d'amidon.

On peut reconnaître l'iode en présence du chlore dans un mélange de sels alcalins en les fondant avec du bichromate de potassium. Il y a mise en liberté de l'iode et formation d'oxyde de chrome en quantité correspondante, tandis que le chlorure ne subit aucune décomposition[1] :

$$6KI + 5(K^2Cr^2O^7.) = 8K^2CrO^4 + Cr^2O^3 + 6I.$$

Les iodures insolubles sont entièrement transformés en iodures alcalins, quand on les fond avec du carbonate de sodium ou de potassium.

Au chalumeau, les composés de l'iode donnent une *très belle coloration verte* à la flamme, quand il s'en trouve dans une perle, qu'on a préparée d'avance en saturant du sel de phosphore avec de l'oxyde de cuivre en excès, puis écrasant, mêlant avec la matière à examiner et chauffant au feu de réduction au bout du fil de platine. Les colorations bleue et bleu verdâtre données par le chlore et le brome sont faciles à distinguer de celle fournie par l'iode, du moins quand il sont isolés et en quantité un peu notable.

RECHERCHE QUALITATIVE DES IODURES

D'après ce qui précède, on voit qu'il est facile de reconnaître la présence des iodures, quand ils sont en proportion un peu grande dans une matière solide.

En chauffant *avec le chalumeau* et la perle de sel de phosphore cuivrique, la flamme est colorée en vert intense dans les conditions qui viennent d'être indiquées;

En chauffant dans un tube avec du *bichromate de potassium*, il y a vapeurs violettes et sublimé.

Si l'on chauffe avec de l'*acide sulfurique* concentré, seul ou mêlé de MnO^2, ou bien avec de l'acide *azotique*, on voit apparaître les *vapeurs violettes*, faciles à reconnaître.

Pour de plus faibles proportions, il faut recourir à la voie humide. La matière peut être dissoute ou insoluble; on appliquera alors l'un des procédés suivants.

1. Krutwig, *Soc. chim.*, t. XLII, p. 462.

Dissolutions. — Dans une dissolution, on peut produire, avec l'*azotate d'argent* le précipité blanc-jaunâtre d'AgI, insoluble dans l'acide azotique très étendu et dans l'*ammoniaque*.

Par l'*azotate* ou le *protochlorure de palladium* versé dans une dissolution neutre ou faiblement acidulée par $HAzO^3$, il se fait un précipité brun rouge très foncé. Le précipité se produit même en présence de chlorures alcalins et distingue, par conséquent, bien les iodures des chlorures et des bromures.

On peut aussi reconnaître l'iode en le mettant en liberté par très peu de chlore, ou d'acide sulfurique nitreux, ou d'acide chlorhydrique et d'azotite de potassium. On opère dans un tube, on ajoute quelques gouttes de *chloroforme* ou de *sulfure de carbone*, puis on agite vivement et on laisse reposer ; les gouttes non dissoutes de ces liquides se rassemblent au fond du tube et sont colorées en *violet* par l'iode enlevé à la dissolution aqueuse. La réaction est très sensible.

L'*empois d'amidon* ou l'*eau d'amidon*, obtenue en faisant bouillir quelques instants dans l'eau 1/100 environ de son poids d'amidon, fournit un caractère également très sensible.

On verse un peu de cette eau ou de cet empois très clair dans la liqueur et on ajoute peu à peu de l'acide azotique froid et étendu, ou mieux de l'acide sulfurique étendu, jusqu'à réaction acide, puis quelques gouttes seulement d'acide sulfurique nitreux ou d'azotite de potassium en dissolution concentrée. Il se produit une couleur bleue immédiate dans la liqueur froide, couleur qu'on rend plus sensible encore en refroidissant par la glace et observant devant un papier blanc.

On peut augmenter encore la sensibilité de l'essai en réduisant la liqueur par évaporation, après y avoir ajouté du carbonate de sodium pur, afin d'empêcher toute perte d'iode ; on y met alors un fragment d'amidon et on achève l'évaporation à sec. On touche avec une baguette trempée dans l'acide azotique ou l'acide sulfurique étendu, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'effervescence ; puis, avec la baguette, on ajoute une goutte d'acide *sulfurique nitreux* ou d'azotite de potassium dissous, et on voit apparaître la couleur bleue de l'iodure d'amidon.

Enfin, s'il s'agit de simples *traces* d'iodure, contenues dans de l'eau très chargée de sels, comme l'eau de la mer, on commence par distiller après addition de perchlorure de fer; on condense 1/3 ou 1/4 des vapeurs dans un vase refroidi. Tout l'iode est mis en liberté par le réactif et se trouve dans le liquide distillé, contenant d'ailleurs très peu de sels ; on peut alors appliquer facilement la méthode précédente.

Matières insolubles. — Si l'on se propose de rechercher l'iode présumé en faible quantité dans une substance minérale insoluble, on commence par la fondre avec 3 ou 4 fois son poids de carbonate de sodium et on reprend par l'eau ; puis, dans la dissolution, on décompose la plus grande partie du carbonate alcalin par HCl très étendu, ajouté peu à peu, en chauffant doucement pour chasser CO^2. On laisse refroidir la liqueur, qui n'est plus que légèrement alcaline, et on achève en acidifiant peu à peu par l'acide azotique nitreux ou par l'acide chlorhydrique et un peu d'azotite de potassium.

On peut aussi, pour éviter la fusion préalable, mettre l'iode en liberté par l'*eau de chlore* versée sur la matière réduite en poussière très fine dans le mortier d'agate et placée dans une cornue. On chauffe à 100°, de manière à distiller l'iode mis en liberté avec l'excès de chlore ; on reçoit les vapeurs dans une solution alcaline étendue, qui absorbe le chlore et l'iode sous forme de chlorure et hypochlorite, iodure et iodate; on y met de l'amidon, puis on décompose les sels oxygénés par une solution de SO^2, versée avec beaucoup de précaution. L'hypochlorite passe à l'état de chlorure, l'iodate donne de l'iode libre, qui colore en bleu l'amidon. Mais un faible excès de SO^2, en produisant de l'acide iodhydrique empêcherait la coloration. Le procédé est donc assez difficile à manier.

On réussit plus sûrement en mettant dans la dissolution un fragment de *zinc* et ajoutant au besoin quelques gouttes d'acide sulfurique. La réduction produite par le dégagement d'hydrogène ne va pas au-delà de la mise en liberté de l'iode.

DOSAGE DE L'IODE

DANS LES IODURES OU L'ACIDE IODHYDRIQUE

Le dosage pondéral se fait sous les formes suivantes :

Iodure d'argent AgI, dont 100 parties répondent à 54,05 d'iode ou 54,47 d'acide iodhydrique.

Iodure de palladium PdI^2, dont 100 parties répondent à 70,55 d'iode. Le poids du palladium réduit Pd répond, pour 100, à 239,6 d'iode.

On possède aussi plusieurs bons procédés volumétriques.

A. Iodures insolubles. — Si les iodures à analyser sont insolubles, il faut d'abord les transformer en iodures solubles, ce qui s'obtient aisément par fusion avec 3 ou 4 parties de carbonate de sodium pur et sec dans un creuset de platine ; reprenant par l'eau après refroidissement, on a une solution alcaline, qui contient tout l'iode à l'état d'iodure de potassium, avec un grand excès de carbonate de sodium.

On commence par décomposer la plus grande partie du carbonate par l'acide azotique faible, versé peu à peu dans la dissolution froide et très étendue, de manière à empêcher qu'il y ait en aucun point échauffement notable. On s'arrête lorsque l'acide produit encore une effervescence visible. Puis on procède, comme on le ferait sur une solution neutre d'iodure.

Pour la désagrégation des iodures insolubles (iodures d'argent, de plomb, de mercure, de cuivre), E. Meusel a conseillé l'emploi de l'hyposulfite de sodium en solution très concentrée, dont on emploie le moins possible ; les métaux sont précipités par addition de sulfure d'ammonium à la solution concentrée. Après filtration, on évapore en présence d'une lessive de soude et l'on chauffe le résidu au rouge naissant. La masse fondue est reprise par l'eau et sert au dosage de l'iode par distillation, en présence d'un grand excès de perchlorure de fer (Voir p. 349).

DOSAGE A L'ÉTAT D'IODURE D'ARGENT

Supposons une solution d'iodure (sans chlorure ni bromure),

neutre ou faiblement alcaline. On y verse de l'azotate d'argent, qui précipite l'iodure d'argent et du carbonate d'argent, dans le cas où la liqueur est alcaline. On chauffe pour rassembler le précipité et on lave par décantation : d'abord avec de l'eau *pure* et *chaude*, afin d'enlever les sels solubles, les sels alcalins notamment, au précipité spongieux et, par conséquent, d'autant plus longtemps qu'il y a plus de sels et que le précipité est plus volumineux; ensuite avec de l'eau *froide* et *acidulée* par l'acide azotique, afin de redissoudre l'oxyde et le carbonate d'argent, sans risquer d'attaquer l'iodure. On reçoit le liquide, puis le précipité, sur un petit filtre taré sec, on lave à l'eau pure, on sèche à 100° et on pèse. L'augmentation du poids, lorsqu'il est devenu invariable, correspond à l'iodure d'argent AgI; soit P.

On peut, comme pour le chlorure d'argent, s'affranchir des incertitudes de la pesée sur filtre, en détachant ce qu'on peut du filtre, séchant et pesant p, puis chauffant dans un petit creuset de porcelaine fermé jusqu'à un commencement de fusion, pesant de nouveau p' et calculant le poids total du précipité : $\frac{p'}{p} \times P$.

On peut aussi, après avoir le mieux possible séparé le précipité du filtre, brûler celui-ci avec précaution afin d'éviter les pertes et réunir le précipité aux cendres pour achever la calcination jusqu'au commencement de fusion.

S'il arrivait que la liqueur fût colorée en brun par de l'iode libre, il faudrait le ramener à l'état d'acide iodhydrique par un peu d'acide sulfureux jusqu'à décoloration.

Si le précipité était devenu noir par décomposition à la lumière, on pourrait craindre une perte de poids appréciable; il faudrait alors le ramener à sa composition primitive et à sa coloration blanc jaunâtre par une dissolution d'iode, puis laver et sécher en évitant la lumière, si l'on veut peser sur filtre, ou bien séparer, brûler le filtre et calciner le précipité, pour peser l'iodure d'argent normal.

Dans le cas où l'on soupçonnerait la présence de chlorure

ou de bromure avec l'iodure d'argent précipité, on soumettrait celui-ci (après l'avoir, au besoin, ramené à la coloration blanc jaunâtre par une solution d'iode) à l'action d'ammoniaque un peu concentrée; puis on acidifierait la liqueur par l'acide azotique. S'il se formait un précipité appréciable, indiquant la présence du chlorure ou du bromure, il faudrait avoir recours aux procédés de séparation, qui seront exposés plus loin.

En présence de sels de platine, l'iodure d'argent est presque toujours accompagné de composés insolubles formés par ce métal. Il faut, dans ce cas, ajouter tout d'abord à la solution un excès d'acide sulfureux et chauffer au bain-marie jusqu'à décoloration, ajouter ensuite un excès d'ammoniaque, précipiter par addition d'azotate d'argent, et rendre finalement azotique; chauffer une heure environ, laisser refroidir, enfin séparer l'iodure par filtration.

DOSAGE A L'ÉTAT D'IODURE DE PALLADIUM

Ce procédé, qui est dû à Lassaigne, est assez délicat et ne s'emploie guère que lorsqu'il est nécessaire de séparer l'iode du chlore ou du brome. La solution doit être exempte d'alcool. On l'acidifie légèrement par l'acide chlorhydrique et on y verse de l'azotate ou du chlorure de palladium en léger excès. Il se fait un précipité brun très foncé, qu'on laisse déposer un ou deux jours dans une étuve chaude; on s'assure que quelques gouttes de réactif ne donnent plus aucun trouble, puis on décante, on lave avec de l'eau à 40 ou 50° et on reçoit le précipité brun noir sur un petit filtre taré, et on sèche à 80 ou 90° seulement, pour peser le protoiodure de palladium PdI^2. Il ne faut pas aller à 100° pour être sûr de ne pas décomposer cet iodure peu stable.

Dans la crainte que la dessiccation au-dessous de 100° n'ait pas enlevé toute l'humidité du précipité et des filtres, on cherche souvent à vérifier le résultat par l'incinération du filtre qui contient le précipité, et par la calcination dans un creuset de porcelaine taré; on pèse le palladium réduit à l'état métal-

lique. Mais le coefficient par lequel on passe du poids du métal à celui de l'iode (2,40) exagère les erreurs faites sur la pesée du métal.

Méthodes volumétriques

CAS DE L'ABSENCE DES CHLORURES ET BROMURES

On peut, en l'absence de chlorures et de bromures, remplacer le dosage pondéral à l'état d'iodure d'argent par une opération volumétrique, analogue à celles qui ont été indiquées pour le dosage du chlore dans les chlorures.

1° (*Pelouze*, *Mohr*). Verser avec précaution la solution titrée d'argent dans le liquide renfermant l'iodure, après addition d'un peu de chromate de potassium et à la condition que ce liquide soit bien neutre. On est averti de la fin de la réaction par la coloration rouge du chromate d'argent.

2° (*Charpentier*). Verser une quantité connue d'azotate d'argent dans la liqueur, qui peut être acidifiée par l'acide azotique; déterminer ensuite combien il reste d'azotate d'argent non transformé en iodure, en filtrant pour séparer le précipité, puis ajoutant 5 centimètres cubes de sulfate ferrique et versant avec la burette graduée du sulfocyanure de potassium ou d'ammonium en solution titrée, jusqu'à apparition de la coloration rouge.

3° (*Pisani*). Verser de l'azotate d'argent en faible excès pour précipiter tout l'iode à l'état d'iodure, mesurer la quantité employée, puis filtrer et, dans la liqueur, ajouter une solution titrée d'amidon, jusqu'à ce que la coloration bleue commence à persister. Il convient, ici surtout, de n'ajouter qu'une très petite quantité d'azotate d'argent en excès pour que le dosage soit exact.

4° *Oxydation par le chlore* (*Golfier-Besseyre*, *Dupré*, *Mohr*). — Cette méthode peut être utilisée pour la détermination de faibles quantités d'iodures.

L'addition de chlore ou d'hypochlorite de sodium déplace tout d'abord l'iode et le transforme ensuite en protochlorure

qui, en présence de l'eau, se change en acide iodique. Si l'on opère en présence d'empois d'amidon, il se fait une coloration bleue, dont l'intensité augmente d'abord, s'atténue par la suite, et finit par disparaître au moment où la transformation de l'iodure en iodate est complètement réalisée. En présence de chloroforme, la coloration violette communiquée à ce réactif par l'iode libre, subit les mêmes phases de transformation et peut également servir d'indicateur; la décoloration se présente même avec plus de netteté qu'avec l'empois; cependant elle exige toujours un faible excès d'eau de chlore, qu'on apprécie en ajoutant un peu de bicarbonate de sodium, d'iodure de potassium et d'empois d'amidon, et versant jusqu'à décoloration une solution d'hyposulfite 1/100 normale.

L'eau de chlore employée ayant été titrée elle-même avec une solution N/100 d'hyposulfite en présence d'iodure et d'empois, on calcule en volume d'hyposulfite le volume d'eau de chlore qui à été employé en excès, puis on calcule l'iode, sachant que 1^{cc} d'hyposulfite 1/100 normal correspond à $0^{mgr},211$ d'iode.

Le titre de l'eau de chlore peut encore être établi dans des conditions analogues en partant d'une solution d'iodure de potassium à $1^{gr},308$ par litre, correspondant par conséquent à 1 milligramme d'iode par centimètre cube.

La nécessité d'employer un excès d'eau de chlore pour réaliser la décoloration du chloroforme a conduit Mohr à l'idée de supprimer ce dernier réactif. Il emploie directement un excès d'eau de chlore jusqu'à disparition de toute teinte jaune, et détermine l'excès de réactif à l'aide d'hyposulfite titré, après avoir neutralisé la liqueur par du bicarbonate de sodium et y avoir ajouté de l'iodure de potassium et de l'empois.

En présence de matières organiques ou de composés susceptibles de se peroxyder, la méthode donne des résultats inexacts. Il faut alors la modifier comme suit : transformation des iodures en iodates et oxydation des autres composés, soit par le permanganate, soit par l'eau de chlore, soit par l'hypochlorite, en employant un excès de réactif oxydant, qu'on

détruit ensuite par l'hyposulfite ; addition d'iodure de potassium qui, en solution acide, sera décomposé par l'acide iodique avec mise en liberté de 6 atomes d'iode pour 1 existant dans l'iodure :

$$6HIO^3 + 5KI = 5KIO^3 + 3H^2O + 6I.$$

Évaluation de l'iode devenu libre par l'hyposulfite en présence d'empois ; le sixième de l'iode ainsi déterminé donne la proportion contenue dans la substance analysée.

Les chlorures et bromures font obstacle à l'application de cette méthode.

5° La méthode de *Riegler*[1] utilise la séparation de l'iode à l'aide de l'acide iodique décinormal. Cet acide est employé en excès ; l'iode libéré est éliminé par l'éther de pétrole, et l'excès d'acide iodique déterminé par l'hyposulfite en présence d'eau amidonnée.

Goock et *Walker* ont proposé la modification suivante[2] : on fait agir de l'acide iodique ou un iodate avec de l'acide sulfurique libre, on neutralise la liqueur par un bicarbonate et titre l'iode mis en liberté au moyen de la liqueur arsénieuse. Les 5/6 de l'iode titré correspondent à celui contenu dans l'iodure.

Les chlorures et bromures nuisent à la réaction.

CAS DE LA PRÉSENCE DES CHLORURES ET BROMURES

1° *Distillation avec un sel de peroxyde de fer.* — On peut ramener le dosage à faire dans ce cas à celui de l'iode libre, qui a déjà été exposé (t. I, p. 819 et suivantes). Pour cela, on ajoute du perchlorure de fer ou du sulfate ferrique pur et on chauffe à l'ébullition, de manière à distiller l'iode, qu'on reçoit dans une solution d'iodure de potassium ; on fait ensuite le dosage volumétrique au moyen d'une liqueur titrée d'hyposulfite de sodium, en présence d'empois d'amidon.

La réaction est exprimée par l'une des formules :

$$Fe^2Cl^6 + 2HI = 2FeCl^2 + 2HCl + 2I$$
$$Fe^2(SO^4)^3 + 2HI = Fe^2SO^4 + H^2SO^4 + 2I.$$

1. *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, 1896, p. 305.
2. *Zeitschr. f. anorg. Chem.*, 1897, p. 421.

Le sel ferrique doit être parfaitement exempt de chlore libre ainsi que d'acide azotique, qui, réagissant sur l'acide chlorhydrique, pourrait donner du chlore libre. Le sulfate permet mieux que le chlorure d'expulser les dernières traces d'iode; on le prépare en dissolvant par l'acide sulfurique du peroxyde de fer hydraté naturel, ou bien en calcinant du sulfate ferrique au-dessus du rouge sombre et traitant par de l'eau, contenant environ 0,5 de sulfate ferreux.

L'appareil employé pour la distillation peut être une petite cornue ou un matras en verre (*fig.* 64), dont le tube de dégagement conduit les vapeurs d'eau et l'iode dans un petit flacon refroidi, puis un tube à boules. La solution absorbante d'iodure

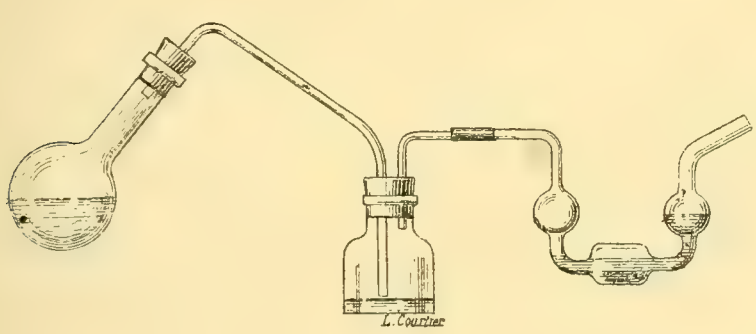

Fig. 64.

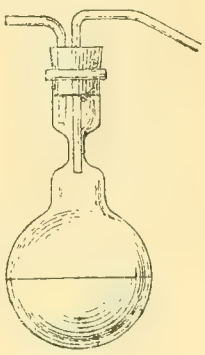

Fig. 65.

de potassium est répartie entre les deux récipients. Il faut éviter autant que possible le contact des vapeurs d'iode avec les bouchons ou les caoutchoucs.

On peut régulariser le dégagement gazeux en mettant quelques morceaux de carbonate de magnésium dans le vase avec la liqueur acide, qui en dégage lentement l'acide carbonique, ou bien se servir d'un ballon à col étranglé (*fig.* 65) et d'un bouchon à deux tubulures, l'une plus courte qui se termine au-dessus de l'étranglement et qui amène un courant d'acide carbonique ou de vapeur d'eau, l'autre prenant naissance au dessous, pour enlever les vapeurs d'iode sans qu'elles puissent parvenir jusqu'au bouchon.

Ce procédé donne de bons résultats pour le dosage de l'iode, même en présence des chlorures et des bromures.

On peut recevoir les vapeurs non dans l'iodure de potas-

sium, mais dans la potasse caustique, où il se produit alors un mélange d'iodate et d'iodure alcalins. On réduit l'iodate par l'acide sulfureux ou bien en chauffant la solution avec des fils d'aluminium, et on peut ensuite doser l'iodure au moyen du nitrate d'argent[1].

2° *Décomposition par l'acide nitreux et coloration du sulfure de carbone.* — Le procédé, fondé sur la mise en liberté de l'iode par l'acide sulfurique nitreux, indiqué plus haut pour la recherche qualitative de petites quantités d'iodure, a été appliquée par *Frésénius* à l'analyse quantitative [2].

On verse dans un flacon de 400 centimètres cubes fermant à l'émeri, la solution d'iodure à doser, et on complète avec de l'eau un volume de 200 centimètres cubes environ ; on ajoute 20 centimètres cubes de sulfure de carbone pur, puis un peu d'acide sulfurique étendu et enfin 10 gouttes d'acide sulfurique saturé de gaz nitreux. On agite vivement et longtemps, puis on laisse reposer ; à plusieurs reprises, on recommence à agiter ; on laisse bien déposer et on décante dans un ballon assez grand, en faisant attention de ne pas perdre de gouttelettes de sulfure de carbone divisées par l'agitation et quelquefois nageant à la surface ou adhérentes aux parois. On remet de l'eau, on agite encore fortement, puis on décante et on recommence jusqu'à ce que l'eau n'ait plus de réaction acide. On réunit dans le ballon tous les liquides décantés ; on y ajoute encore 10 centimètres cubes de sulfure de carbone, on secoue assez longtemps, on laisse reposer et on décante dans un autre ballon ; on s'assure, par une nouvelle addition de sulfure de carbone, s'il ne se colore plus d'une façon sensible par agitation. On lave le sulfure de carbone par décantation avec de l'eau pure, et on achève sur un filtre mouillé d'avance avec de l'eau ; on fait enfin tomber tout le sulfure dans le flacon à l'émeri en perçant le filtre. Il reste à doser l'iode libre, qui a été dissous par le réactif sulfuré et qui le colore en violet plus ou moins foncé suivant sa proportion.

1. Carazzi, *Gazetta chimica italiana*, t. XIII, p. 454.
2. Voir Frésénius, *Quantit. Anal.*, p. 406.

Pour cela, on ajoute environ 30 centimètres cubes d'une solution de bicarbonate de sodium (5 grammes dans 1 litre) et on fait couler de la burette graduée une solution déci ou centinormale d'hyposulfite de sodium jusqu'à décoloration complète, en agitant fréquemment le liquide dans le flacon. D'après le volume d'hyposulfite employé à produire la décoloration, on détermine la quantité d'iode, à la condition d'opérer exactement de même avec un volume connu d'une solution titrée d'iodure de potassium, en quantité à peu près correspondante.

La présence de chlorures ou de bromures n'a aucune influence sur les résultats, qui sont remarquablement précis, pourvu que l'on effectue, avec les mêmes précautions, les deux opérations comparatives.

D'après les expériences de *Cook*[1], on peut également bien réussir à mettre l'iode en liberté en acidifiant la liqueur par l'acide acétique et ajoutant de l'eau oxygénée; on abandonne le mélange pendant une heure dans un flacon bouché, puis on agite avec du chloroforme ou du sulfure de carbone.

3° *Décomposition par le permanganate de potassium.* — Cette méthode, employée d'abord par *Péan de Saint-Gilles*[2] et perfectionnée plus tard par *Reinige*[3], est fondée sur la réaction différente du permanganate de potassium sur les iodures solubles, qu'il transforme en iodates, et sur les chlorures et bromures, qui ne sont pas modifiés.

$$KI + 2KMnO^4 + H^2O = KIO^3 + 2KOH + 2MnO^2$$

On achève la réaction en opérant à la température d'ébullition, après avoir ajouté un peu de carbonate alcalin au début.

On se sert de permanganate en solution contenant 5 grammes de sel par litre. On mesure ensuite la quantité de ce sel employée en excès au moyen d'une solution d'hyposulfite de sodium contenant aussi à peu près 5 grammes par litre et que l'on titre par comparaison avec la première d'après leur réaction mutuelle :

$$2KMnO^4 + 6Na^2S^2O^3 + 4H^2O = 2MnO^2 + 3Na^2S^4O^6 + 2KOH + 6NaOH.$$

1. *Chemical Society*, t. XLVII, p. 471.
2. *Comptes Rendus*, tome XLVI.
3. *Zeitschrift für analytische Chemie*, IX, p. 39.

Ce titrage est effectué en prélevant 1 centimètre cube de permanganate très exactement mesuré, que l'on verse dans un excès d'eau contenant une faible quantité de carbonate alcalin. On y ajoute l'hyposulfite à l'aide d'une burette graduée, jusqu'à décoloration complète, sans se soucier du précipité d'oxyde de manganèse, qui est trop faible pour nuire à la netteté de la réaction finale.

Pour appliquer la méthode, on ajoute à la solution d'iodure un peu de carbonate alcalin, on porte à l'ébullition, et l'on verse la liqueur permanganique jusqu'à coloration persistante. On étend à 500 centimètres cubes après refroidissement, on laisse l'oxyde de manganèse se déposer, puis on détermine, sur 100 centimètres cubes enlevés avec une pipette, la petite quantité de permanganate ajoutée en excès. Le chiffre ainsi obtenu, multiplié par 5, est retranché de la quantité totale de permanganate ajouté. La différence représente le permanganate utilisé à l'oxydation de l'iodure.

100 de permanganate correspondant à 40,115 d'iode.

4° *Autres méthodes.* — Nous signalerons finalement pour mémoire :

a) Le procédé de *Kersting*, basé sur l'emploi d'une solution titrée de chlorure de palladium, ajoutée tant qu'il se produit un précipité [1].

b) La méthode de *Denigès*, utilisant une solution de bichlorure de mercure déci-normale, que l'on verse à l'aide d'une burette graduée jusqu'à production d'un trouble rougeâtre persistant. 1 centimètre cube de cette solution vaut $26^{mgr},86$ d'iode ou $35^{mgr},3$ d'iodure de potassium [2].

c) La méthode colorimétrique de *Struve*, dans laquelle la coloration communiquée par l'iode libre au sulfure de carbone sert de terme de comparaison. Pour cette dernière méthode, Garraud a fait remarquer que les solutions très étendues ne peuvent être appréciées au colorimètre Duboscq et que l'on

1. *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, LXXXVII, p. 25.
2. *Bull. de la Soc. de Pharm. de Bordeaux*, avril 1896, p. 106.

doit considérer les solutions à examiner sous une épaisseur constante, en faisant varier les dilutions [1].

SÉPARATION DE L'IODE

Iodures avec chlorures. A. — Dans la liqueur neutre ou faiblement alcaline, on verse de l'azotate d'argent, et l'on opère comme pour l'iodure seul (Voir p. 350). On obtient ainsi P = poids d'iodure et de chlorure d'argent. On place dans une nacelle de porcelaine tarée, et l'on traite au rouge sombre par un courant de chlore sec. On obtient P′, poids du chlorure total, d'où, par le calcul :

$$I = 1.387(P - P').$$

Il y a grande incertitude, quand les proportions d'iode ou de chlore sont très faibles ; car la différence P — P′ étant alors très petite peut se trouver gravement modifiée par de légères erreurs de pesées.

B. — Dans la liqueur neutre ou alcaline, on verse un assez grand excès d'ammoniaque, puis on ajoute de l'azotate d'argent, qui forme un précipité d'iodure sans chlorure ; on lave par décantation à l'eau ammoniacale, puis à l'eau pure, finalement à l'eau faiblement azotique, et l'on pèse AgI.

La liqueur ammoniacale, acidifiée par l'acide azotique étendu, laisse déposer le chlorure d'argent.

L'approximation est satisfaisante, si l'iode et le chlore existent en quantités notables ; les résultats sont, au contraire, incertains, s'il y a très peu de l'un ou de l'autre. L'iodure d'argent n'est pas complètement insoluble dans l'ammoniaque ; la solution ammoniacale ($d = 0,89$) dissout environ 1/2.500 de son poids d'iodure d'argent. L'erreur relative peut être considérable pour celui des deux corps qui se trouve en faible proportion.

C. — La liqueur étant rigoureusement neutre, on y verse de l'azotate de palladium, qui fournit lentement un précipité d'iodure (Voir p. 351).

1. *Bull. de la Soc. de Pharm. de Bordeaux*, mars 1896, p. 68.

Pour doser ensuite le chlore, on peut : ou bien le précipiter à l'état de chlorure d'argent dans la liqueur même qui contient excès d'azotate de palladium[1]; ou mieux reprendre un volume mesuré de la dissolution primitive et précipiter ensemble le chlorure et l'iodure d'argent.

2° **Iodures et bromures.**

Nous supposerons qu'il n'y ait pas de chlorures. On peut employer trois procédés, analogues aux précédents.

A. — Précipiter par l'azotate d'argent, peser ensemble AgI et AgBr(P); puis traiter par des vapeurs de brome, qui convertissent l'iodure en bromure, et peser le bromure total (P') on a pour le poids de l'iode :

$$z = \frac{I}{I - Br}(P - P') = 2.706\,(P - P')$$

C'est le procédé le plus employé, mais sujet à inexactitude s'il y a très peu de l'un des corps.

B. — Précipiter AgI seul par l'azotate d'argent en liqueur ammoniacale et peser sur filtre taré le précipité bien desséché : ajouter au poids trouvé 1/2,500 de celui du liquide, afin de tenir compte de la solubilité de AgI dans l'ammoniaque; on a ainsi le poids de l'iodure d'argent. Pour avoir celui du bromure, il faut saturer la liqueur ammoniacale par l'acide azotique pour précipiter AgBr, peser et retrancher 1/2,500 du poids du liquide ou plutôt le poids ajouté précédemment à AgI.

C. — La liqueur, qui doit être *bien neutre*, est traitée par l'azotate d'argent; on précipite et pèse ensemble AgI et AgBr.

Dans une seconde expérience, on précipite l'iode seul à l'état PdI^2; pour empêcher une précipitation partielle du brome, on ajoute un *assez grand excès de chlorure de sodium*, puis on verse de l'azotate de palladium. On lave à l'eau chaude, sèche calcine et pèse Pd métallique. Ce procédé ne donne pas une grande exactitude, PdI^2 n'étant pas bien insoluble et $PdBr^2$ n'étant pas très soluble.

1. On devra alors précipiter le palladium par un courant de H^2S, puis se débarrasser de l'hydrogène sulfuré à l'aide de sulfate de peroxyde de fer.

3° **Iodures, chlorures et bromures.**

Supposons une proportion sensible de chacun des trois corps Cl, Br, I.

A. — On fait trois opérations distinctes :

Première opération. — On précipite les trois corps par l'azotate d'argent, on lave par décantation à l'eau chaude, puis à l'eau froide acidulée par l'acide azotique, on pèse le mélange de AgI, AgBr, AgCl (= P).

On réduit par l'*hydrogène* au rouge sombre, et pèse l'*argent métallique* Ag (=P').

P — P' donne la somme des poids de Cl, Br et I.

Deuxième opération. — On précipite l'*iode* seul à l'état de PdI^2, comme nous l'avons dit plus haut, en ajoutant du chlorure de sodium dans la liqueur. On pèse PdI^2 séché à 100° ou Pd calciné.

On pourrait, après ces deux opérations, calculer Cl et Br; mais il est prudent de contrôler les résultats sur une autre portion de la liqueur.

Troisième opération. — On rend la liqueur *ammoniacale*, et on ajoute de l'azotate d'argent, qui précipite AgI seul; on pèse et compare au poids de PdI^2 trouvé précédemment (première vérification).

La liqueur est rendue azotique, on recueille, lave et pèse ensemble : AgCl + AgBr.

On chauffe ensuite au rouge sombre dans une atmosphère de chlore sec, et on pèse AgCl total. On calcule ainsi le *chlore* et le *brome* (deuxième vérification).

On n'arrive pas ainsi à des vérifications tout à fait satisfaisantes, à cause surtout de la petite quantité d'iodure d'argent qui reste dissoute dans la liqueur ammoniacale.

De plus, les erreurs de pesées deviennent très sensibles, si le *brome* ou l'*iode* est en faible quantité.

B. Méthode de F. Field.[1] — La solution étant divisée en trois parties égales, on précipite chacune d'elles par un excès d'azotate d'argent

1. *Quart. Journ. of the Chem. Soc.*, 10, n° 39, p. 234.

L'un des précipités, lavé avec grand soin, est pesé sur filtre taré; le second est mis en digestion pendant dix heures avec une solution froide de bromure de potassium à 2 0/0; le dernier est mis à digérer dans les mêmes conditions, avec une solution d'iodure à 3 0/0. Les précipités sont alors lavés soigneusement, séchés et pesés sur filtres tarés.

En multipliant par 3,22 l'augmentation de poids résultant de l'action du bromure, on obtient le poids du chlorure d'argent.

En soustrayant le poids du chlorure d'argent, multiplié par 1,6373 de l'augmentation de poids due à l'iodure, puis multipliant la différence par 4,0103, on obtient le bromure d'argent.

L'iodure d'argent est obtenu par différence, connaissant les poids du chlorure et du bromure.

La méthode due à F. Field n'est satisfaisante, que lorsque les trois halogènes existent en proportion notable.

C. Méthode de Hübner[1]. — Dans la dissolution neutre, étendue et froide, qui contient de l'iodure, du bromure et du chlorure alcalins, on précipite l'*iode* d'abord par une solution neutre saturée d'azotate de thallium $TlAzO^3$, versée peu à au moyen d'une burette, en agitant vivement pour rassembler le précipité, jusqu'à ce que le précipité partiel, qui se forme par une nouvelle addition, cesse d'être jaune clair, mais passe au blanc. C'est alors du chlorure, et non plus de l'iodure thalleux qui se forme; il disparaît par l'agitation ou, au besoin, par l'addition d'un peu d'eau.

Après dix ou douze heures de repos à froid, on décante sur un petit filtre taré qu'on lave avec de l'eau avant d'y recevoir le précipité d'iodure de thallium. On le lave alors avec peu d'eau, pour avoir le moins de perte possible; on sèche à 100, et on pèse.

Dans le liquide filtré, on précipite le chlore et le brome par le sel d'argent, et on pèse le mélange avant et après l'action du chlore sec.

Ce procédé est assez satisfaisant, lorsque l'iode et le brome sont en proportions comparables à celle du chlore.

1. *Zeitschrift f. analyst. Chem.*, XI, p. 397 et 400.

Signalons enfin, pour mémoire, la méthode de *Hayer*, basée sur la solubilité du chlorure d'argent dans le sesquicarbonate d'ammonium et la solubilité du bromure d'argent dans l'ammoniaque[1] et le procédé de *Sonstadt* consistant à séparer l'iode sous forme d'iodate de baryum[2].

D. Méthode de Dechan. — *Dechan*[3] a constaté qu'une solution concentrée de bichromate de potassium est à peu près sans action sur l'iodure de potassium à sa température ordinaire, mais le décompose complètement par ébullition, suivant l'équation :

$$3K^2Cr^2O^7 + 6KI = 6I + 8K^2CrO^4 + Cr^2O^3$$

L'iode est mis totalement en liberté, tandis que, dans les mêmes conditions, les chlorures et les bromures restent complètement inattaqués.

Si l'on acidifie par l'acide sulfurique dilué et si l'on chauffe jusqu'à distillation, on peut libérer le brome seul d'une façon complète.

Il est vrai que les chlorures sont partiellement décomposés par l'acide sulfurique avec formation d'anhydride chlorochromique ; mais celui-ci n'est pas entraîné par distillation.

On peut donc distiller successivement l'iode, puis le brome pour en faire le dosage. Le chlore sera ultérieurement précipité dans la solution restante, acidifiée par l'acide azotique.

Les résultats donnés par l'auteur sont satisfaisants.

Il prépare la solution de bichromate de potassium au moyen de 40 grammes de sel et 100 centimètres cubes d'eau.

La solution sulfurique formée de parties égales d'eau et d'acide ($d = 1,84$), est ajoutée à la solution de bichromate dans la proportion de 8 centimètres cubes par 100 centimètres cubes d'eau employés à la dissolution du sel.

E. Méthode de A. Carnot. — Nous avons utilisé, après les avoir vérifiées nous-mêmes, les excellentes indications données par Frésénius pour le dosage de l'iode, les observations ci-

1. *Pharm. Centralblatt*, XII, p. 42.
2. *Chem. News*, XXVI, p. 173.
3. *Chem. Soc.*, XLIX, p. 682 ; — *Soc. chim. de Paris*, 1887, II, p. 331.

dessus de Dechan et celles de Baubigny[1] relativement au brome, pour instituer la méthode suivante, qui nous paraît facile à pratiquer et qui nous a donné des résultats très satisfaisants avec des proportions extrêmement variées d'iodures, de bromures et de chlorures[2].

La méthode est fondée sur les réactions suivantes:

Dans une dissolution étendue des trois sels, l'acide sulfurique chargé de vapeurs nitreuses peut déplacer entièrement l'iode à froid, sans agir en aucune manière sur les acides chlorhydrique et bromhydrique ; l'iode peut être alors entièrement dissous et enlevé par le sulfure de carbone. En ajoutant de l'acide sulfurique et de l'acide chromique, on n'isole le brome que très partiellement à froid ; mais on peut réussir à l'isoler entièrement en chauffant au voisinage de 100° pendant une demi-heure à une heure, puis laissant refroidir et dissolvant par le sulfure de carbone. Il n'y a mise en liberté, dans l'un ni l'autre cas, d'aucune trace de chlore ; le dosage de ce corps peut être fait ensuite par l'azotate d'argent. L'iode est dosé volumétriquement par l'hyposulfite de sodium ajouté dans le sulfure de carbone jusqu'à décoloration exacte ; pour le brome, on opère de même, en ajoutant d'abord de l'iodure de potassium, puis faisant disparaître exactement la coloration violette donnée par l'iode libre au moyen de l'hyposulfite en solution titrée.

1° *Dosage de l'iode.* — La solution neutre des sels, étendue à un volume de 200 centimètres cubes environ, est introduite dans un entonnoir à boule de 350 à 400 centimètres cubes de capacité (*fig.* 66), bien fermé à la partie supérieure par un bouchon soigneusement rodé et à la partie inférieure par un robinet de verre ; l'appareil doit être à parois assez peu épaisses pour ne pas risquer de se fendre lorsqu'on le chauffe au bain-marie.

On fait tomber dans la solution froide une dizaine de gouttes d'acide sulfurique saturé de vapeurs nitreuses (dégagées par la réaction de l'acide azotique concentré sur l'amidon), puis on verse de 10 à 15 centimètres cubes de sulfure de carbone pur.

1. *Comptes Rendus*, 2 novembre 1897, CXXV, p. 654.
2. *C. R.*, 17 janvier 1898, CXXVI, p. 187.

On fixe le bouchon de verre et l'on agite vigoureusement et à plusieurs reprises ; on laisse alors le sulfure de carbone se réunir, on agite un peu pour faire tomber au travers du liquide les petites gouttelettes de sulfure qui sont restées attachées aux parois de la boule. Le sulfure de carbone est coloré en violet foncé s'il y a une quantité notable d'iode, en violet clair ou en rose s'il y en a très peu ; il se distingue très aisément de la solution aqueuse, et remplit la partie inférieure de la boule et le tube fin jusqu'au robinet de verre. On ouvre doucement le robinet et l'on fait écouler le sulfure coloré sur un filtre de papier préalablement mouillé d'eau, on ferme le robinet au moment où la solution aqueuse s'y présente. On ajoute de nouveau 10 centimètres cubes environ de sulfure de carbone, et l'on agite comme précédemment ; le réactif n'est, en général, coloré que très faiblement par l'iode ; on fait tomber encore trois ou quatre gouttes d'acide sulfurique nitreux et, après nouvelle agitation, qui ne doit produire aucun changement de teinte, si la première opération a été bien conduite, on laisse rassembler et l'on fait écouler le sulfure de carbone sur le même filtre, protégé contre l'évaporation par une plaque de verre posée sur l'entonnoir.

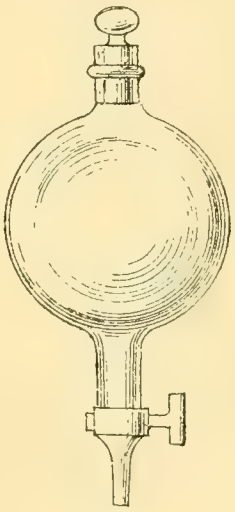

Fig. 66.

L'introduction de 2 ou 3 centimètres cubes de sulfure de carbone et d'une ou deux gouttes d'acide sulfurique nitreux permet de recueillir les fines gouttelettes de sulfure qui peuvent être restées à la surface du liquide, de s'assurer que le déplacement de l'iode est complet et de balayer la petite quantité de sulfure faiblement coloré, contenue dans la voie du robinet de verre.

Le sulfure de carbone, réuni sur le filtre mouillé, est bien lavé à l'eau froide. Les premières eaux seules sont recueillies et ajoutées au liquide aqueux de la boule de verre pour la suite de l'analyse. En perçant le filtre, on fait passer le sul-

fure de carbone dans une petite fiole, fermée à l'émeri, avec 30 centimètres cubes environ d'une solution à 1/2 0/0 de bicarbonate de sodium. On verse alors, au moyen d'une burette graduée, une solution d'hyposulfite de sodium titrée (déci-normale ou centi-normale) jusqu'à décoloration complète du sulfure de carbone. On agite vigoureusement après chaque addition du réducteur. Le phénomène est très net et l'exactitude des résultats est aussi complète que possible, non seulement en présence des chlorures, ainsi que l'avait observé Frésénius, mais aussi en présence des bromures.

2° *Brome.* — Pour doser le brome, on verse dans la boule de verre à robinet quelques centimètres cubes d'acide chromique à 10 0/0 et 3 à 4 centimètres cubes d'acide sulfurique étendu de son volume d'eau ; on met aussitôt le bouchon à l'émeri et l'on ferme solidement la boule, qu'on place et qu'on laisse flotter dans un bain-marie à 100° pendant une demi-heure à une heure. On la sort alors et on la laisse refroidir entièrement, puis on introduit du sulfure de carbone et l'on procède, comme je l'ai expliqué pour l'iode, par trois épuisements successifs. Le sulfure de carbone est reçu sur un filtre mouillé, puis lavé à l'eau froide, jusqu'à ce que celle-ci ne présente plus d'acidité.

On fait alors tomber le sulfure dans un flacon à l'émeri, où l'on ajoute un peu d'iodure de potassium en dissolution et 30 centimètres cubes de bicarbonate de sodium. On agite vigoureusement à plusieurs reprises. Le brome déplace une proportion équivalente d'iode, qui, devenu libre, donne au dissolvant une coloration violette beaucoup plus visible que ne l'était la teinte jaune brun produite par le brome. La détermination de l'iode se fait, comme précédemment, par l'hyposulfite de sodium titré, et l'on n'a plus, pour connaître le poids correspondant du brome, qu'à multiplier le poids de l'iode par le coefficient 80/127.

3° Le *dosage du chlore* est, en général, celui auquel on attache le moins d'importance, notamment dans l'examen des eaux salines ou des eaux-mères des sources minérales. On peut

l'effectuer soit par pesée sur la solution privée d'iode et de brome (*a*), soit par liqueurs titrées après élimination de l'iode seul (*b*) ou sur le liquide primitif (*c*).

a) La solution acide, dont on a enlevé l'iode et le brome et à laquelle on a réuni les premières eaux de lavage, est versée dans un vase à précipitation, étendue d'eau à 500 centimètres cubes environ, additionnée d'azotate d'argent, puis chauffée de façon à rassembler le chlorure. Le précipité se trouve coloré par un peu de chromate d'argent; pour le purifier, on décante la liqueur après refroidissement et on la remplace par un peu d'eau chaude légèrement azotique ; on laisse encore refroidir et on lave par décantation. Le chlorure d'argent, devenu complètement blanc, est reçu sur un filtre taré, puis séché et pesé avec les précautions habituelles.

b) On peut opérer sur la solution privée d'iode, provenant de la première opération, et en faire deux portions : l'une est traitée en vue du dosage du brome, comme il vient d'être dit; l'autre est précipitée par une quantité mesurée d'azotate d'argent titré ; on détermine ensuite l'excès d'argent en se servant de sulfocyanure comme solution titrée et d'alun de fer comme indicateur ; d'après le dosage du brome, on sait la quantité d'azotate d'argent qu'il a consommée et, par différence, on calcule aisément le chlore.

c) On peut aussi, surtout si les chlorures sont en proportion beaucoup plus grande que les iodures et bromures, ne prendre que 1/10 ou 1/50 de la solution neutre primitive, y ajouter du chromate de potassium comme indicateur et verser, avec la burette graduée, de l'azotate d'argent titré jusqu'à apparition de la teinte rouge du chromate. Retranchant alors de l'azotate d'argent employé celui qui correspond à l'iode et celui qui correspond au brome, on a celui qui a été précipité par le chlore.

Pour une simple *recherche qualitative* de faibles quantités d'iodure et de bromure, en présence d'un grand excès de chlorure alcalin, on peut recommander la marche suivante :

1° Séparer l'iode dans un peu de la solution neutre par l'acide

sulfurique nitreux et le rassembler dans quelques gouttes de sulfure de carbone. La coloration violette ou rose est extrêmement sensible ;

2° L'iode ayant été éliminé, ajouter à la liqueur, placée dans un petit ballon, un peu d'acide chromique et d'acide sulfurique, puis chauffer jusqu'à ébullition, en plaçant à l'ouverture un papier jaune à la fluorescéine, dont M. Baubigny a fait connaître la préparation et la sensibilité pour des traces de brome[1]. Les plus faibles quantités de brome sont révélées par la teinte rose caractéristique.

F. Méthode de R. Swinton[2].

1° *Détermination de l'iode.* — Dans un séparateur, on introduit le mélange de sels haloïdes en quantité correspondante à $0^{gr},20$ d'iodure environ. Le tout est dissous dans 10 centimètres cubes d'eau, on ajoute 5 centimètres cubes d'acide sulfurique pur, on refroidit par un courant d'eau, puis on agite, après addition de 5 centimètres cubes de phénol liquide (90 0/0) et de 20 centimètres cubes d'eau de brome. L'iode est mis en liberté ; l'excès de brome se combine au phénol en formant du tribromophénol :

$$C^6H^5OH + 6Br = C^6H^2Br^3OH + 3HBr$$

L'iode est enlevé par le chloroforme et titré par l'hyposulfite.

2° *Détermination du brome.* — On dissout dans un séparateur $0^{gr},2$ à $0^{gr},3$ de sel halogène, on introduit 2 centimètres cubes d'un mélange froid à parties égales d'acide sulfurique et d'eau, ensuite 20 centimètres cubes de chloroforme, finalement un excès d'une solution saturée de permanganate de potassium ; on agite vigoureusement.

Le chloroforme ayant dissous le brome est traité par une solution alcoolique d'iodure. On titre à l'hyposulfite.

Étude complète d'un mélange. — 1° Dissoudre 10 grammes du mélange dans 250 centimètres cubes d'eau, prélever 10 centimètres cubes, sur lesquels on opère la détermination de l'iode, comme ci-dessus ;

1. Voir t. I, p. 293 et 304.
2. *Pharmaceutical Journal*, 25 décembre 1897.

2° Prélever 10 autres centimètres cubes, que l'on acidifie comme dans le dosage du Br et ajouter une quantité de permanganate de potassium demi-normal, déterminée en divisant par 5 le nombre de centimètres cubes d'hyposulfite déci-normal employés pour le titrage de l'iode, agiter finalement avec 10 centimètres cubes de chloroforme, que l'on introduit dans une solution alcoolique d'iodure.

Le brome resté dans le mélange de sels est mis en liberté par addition d'un excès de permanganate et enlevé avec le chloroforme, que l'on ajoute à la solution alcoolique dont il a été question ci-dessus.

On dilue dans un grand volume d'eau et l'on titre à l'hyposulfite déci-normal.

Le premier chiffre a fourni l'iode;

Le deuxième donne le brome et l'iode ensemble;

La différence donne le brome seul.

Pour la détermination du chlore, on dose les trois métalloïdes par le nitrate d'argent déci-normal en employant le chromate comme indicateur.

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DE L'IODE

ANHYDRIDE IODIQUE I^2O^5

I^2 =	76,02 0/0
O^5 =	23,98
	100,00

ACIDE IODIQUE HIO^3

I^2	72,13
O^5	22,75
H^2O	5,12
	100,00

Propriétés. — La solution aqueuse d'acide iodique est incolore, d'une saveur amère et astringente ; par concentration elle abandonne une masse cristalline dure et brillante, formée d'acide iodique HIO^3 ($d = 4,529$), présentant souvent l'aspect de tables hexagonales solubles dans l'alcool.

Chauffé à 130° ou porté à 35° dans le vide sec, l'acide iodique

perd les deux tiers de son eau d'hydratation et se transforme en HI^3O^8 insoluble dans l'alcool ($HI^3O^8 = 3HIO^3 - H^2O$).

A une température plus élevée, entre 170 et 300°, il se déshydrate entièrement en donnant l'anhydride I^2O^5 sous forme d'une poudre blanche, très soluble dans l'alcool, insoluble dons l'éther, le chloroforme et le sulfure de carbone.

Les *agents réducteurs* décomposent facilement l'acide iodique. Les acides sulfureux, sulfhydrique, iodhydrique mettent de l'iode en liberté; un excès d'acide sulfureux forme de l'acide iodhydrique. Le bioxyde d'azote ou l'oxyde de carbone réduisent également l'acide iodique avec mise en liberté d'iode ; beaucoup d'hydrocarbures et de matières organiques agissent de même.

La plupart des *métalloïdes* réduisent les solutions concentrées d'acide iodique (Ph, As, Bo amorphe, etc.).

Les *oxacides* ($HAzO^3$, H^2SO^4, H^3BoO^3), se combinent à l'acide iodique en donnant des corps cristallisés, décomposables par une élévation de température.

IODATES

Les iodates normaux ont pour formule générale MIO^3.

Solubilité. — Les iodates alcalins, l'iodate de calcium et l'iodate de magnésium sont solubles dans l'eau. Les iodates de baryum, d'argent, de mercure, de plomb, etc., sont très peu solubles; cependant aucun d'eux n'est complètement insoluble.

L'acide azotique étendu facilite la dissolution des iodates ; celui d'argent est très peu soluble, même dans ces conditions, tandis qu'il se dissout à la faveur de l'ammoniaque.

Action de la chaleur. — Les iodates alcalins et l'iodate d'argent sont décomposés par la chaleur avec dégagement d'oxygène et résidu d'iodure. Les autres laissent dégager tout ou partie de l'iode en vapeur avec de l'oxygène et laissent des oxydes métalliques.

$$M''(IO^3)^2 = M''O + 2I + 5O.$$

Acides. — L'acide chlorhydrique décompose tous les iodates

en dégageant du chlore et de l'iode. Il se forme un chlorure métallique et du protochlorure d'iode.

$$I^2O^5 + 10HCl = 2ICl + 5H^2O + 8Cl.$$

L'acide bromhydrique agit d'une manière analogue.

L'acide iodhydrique donne la réaction :

$$I^2O^5 + 10HI = 5H^2O + 12\ I.$$

Les acides sulfhydrique et sulfureux réduisent les iodates et donnent successivement de l'iode libre et de l'acide iodhydrique.

Les matières combustibles forment avec les iodates des mélanges explosifs ; ces sels donnent lieu à une déflagration sur le charbon.

Caractères analytiques. — Ils ont été indiqués, tome I, page 319.

Dosage de l'acide iodique. — Il peut se faire en précipitant par l'azotate d'argent à froid et en liqueur peu acide, recevant sur un filtre, séchant et pesant l'iodate d'argent formé. Mais l'insolubilité n'est pas complète ; les résultats ne sont donc pas bien exacts.

L'iodate de baryum, qui est très peu soluble et forme un précipité pulvérulent, peut aussi servir au dosage, en concentrant d'abord la liqueur à un petit volume.

Le meilleur procédé consiste à ajouter de l'*iodure de potassium* bien exempt d'iodate et de l'*acide sulfurique* bien exempt de composés nitreux et assez étendu (Rammelsberg), ou un excès d'acide chlorhydrique (Mohr), afin de mettre en liberté l'acide iodhydrique, qui réagit sur l'acide iodique, suivant la formule :

$$HIO^3 + 5HI = 3H^2O + 6I.$$

L'iode est mis en liberté très rapidement ; on peut laisser un quart d'heure dans un flacon bien fermé ; puis on ajoute de l'empois et on verse la solution titrée d'hyposulfite jusqu'à décoloration complète de la liqueur bleue, 1/6 de l'iode libre dosé vient de l'iodate.

Le procédé est simple et donne de très bons résultats.

Bunsen a employé une méthode différente, consistant à ajouter de l'acide chlorhydrique concentré, pour décomposer l'iodate, et à distiller. Il se produit :

$$HIO^3 + 5HCl = 3H^2O + ICl + 4Cl$$

En recevant le chlore dégagé dans une solution étendue d'iodure de potassium, on met en liberté 4 atomes d'iode correspondant aux 4 atomes de chlore, et on termine le dosage de la même façon; mais on calcule HIO^3 d'après le quart de l'iode libre trouvé. L'opération est un peu compliquée, et l'on doit craindre que le protochlorure d'iode ICl, qui est assez volatil, ne soit entraîné et n'altère les résultats.

SÉPARATION DE L'ACIDE IODIQUE

Iodates et iodures. — Si l'on a affaire à un mélange d'iodates et d'iodures, on peut opérer de différentes manières :

Par pesées. — Traiter par l'azotate d'argent, acidifier par l'acide azotique, chauffer. L'iodate reste dissous, l'iodure est précipité. On filtre, réduit par l'acide sulfureux, qui transforme l'iodate en iodure, et fournit un second précipité correspondant à l'acide iodique. La méthode est peu satisfaisante.

En volume. — Ajouter du perchlorure de fer et chauffer pour distiller l'iode de l'iodure. On le reçoit dans une solution d'iodure de potassium et on le titre par l'hyposulfite.

Répéter la même opération pour l'iode total, après réduction de l'iodate par l'acide sulfureux.

La différence permet de calculer l'acide iodique.

Iodates, iodures et chlorures. — Les nitrates du Pérou contiennent souvent des iodates et des iodures en même temps que des chlorures.

Dans ce cas, on rend la liqueur ammoniacale et on verse de l'azotate d'argent ; l'iodure seul donne un précipité d'iodure d'argent, qui sert à calculer l'iode en tenant compte de la solubilité dans l'ammoniaque (V. page 359). On acidifie par l'acide azotique et on chauffe pour avoir le chlorure d'argent

seul. On réduit finalement par l'acide sulfureux; il se forme de l'iodure d'argent, dont le poids permet de calculer l'acide iodique.

APPLICATION

Prenons comme exemple la recherche de l'iode et du brome contenus dans les *cendres de varechs*. Ces cendres peuvent renfermer les composés suivants :

Iodates et iodures, sulfures, sulfites, hyposulfites, chlorures, bromures, cyanures, carbonates, etc.

On fait deux opérations, en partant de 5 grammes de matière, qu'on pulvérise et lessive avec soin. On divise la solution en deux parties égales A et B.

A. Dans la première on verse un peu d'empois d'amidon, puis une solution titrée d'iode jusqu'à coloration bleue. Le volume de cette solution correspond à l'oxydation exercée par l'iode sur la totalité des sulfures, des sulfites et des hyposulfites.

On verse dans la liqueur une solution titrée d'acide sulfureux jusqu'à décoloration; s'il y avait des iodates, l'acide iodique se trouvant réduit peut-être calculé.

On distille en présence de perchlorure de fer et recueille dans l'iodure de potassium l'iode dégagé, qui comprend à la fois : celui contenu dans les cendres, celui correspondant au brome des bromures et celui qui a été ajouté sous forme de liqueur titrée. Ce dernier doit être retranché.

B. Dans la seconde moitié de la lessive on ajoute de l'ammoniaque, puis de l'azotate d'argent; le précipité fait connaître l'iode correspondant aux iodures préexistants.

On connaît par la première expérience l'iode des iodates et l'iode correspondant aux iodures et bromures réunis.

La deuxième expérience fournit l'iode des iodures.

On calcule par différence l'iode mis en liberté par le brome des bromures.

ANHYDRIDE PERIODIQUE I^2O^7 — **ACIDE ORTHOPERIODIQUE** H^5IO^6 ou $I^2O^7.5H^2O$

Caractères. — Cet acide se présente sous forme de prismes rhomboïdaux, incolores, déliquescents, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et l'éther où ils se transforment lentement en acide iodique.

L'acide orthoperiodique H^5IO^6 chauffé à 100° dans le vide, se transforme en acide métapériodique HIO^4; au-dessous de 100° il y a dégagement de vapeurs d'iode et il reste de l'anhydrique iodique.

Les acides chlorhydrique, sulfhydrique, sulfureux, les réducteurs minéraux et un grand nombre de matières organiques le réduisent instantanément.

Il est précipité par la solution de tannin, ce qui permet de le distinguer de l'acide iodique.

Periodates. — Il existe un grand nombre de periodates. Parmi les principaux se distinguent :

Les orthoperiodates M^5IO^6;

Les paraperiodates M^3IO^5,

Les paradiperiodates $M^4I^2O^9$;

Les métaperiodates MIO^4.

La plupart des periodates sont insolubles ou peu solubles dans l'eau; ceux de potassium et de sodium, peu solubles dans l'eau froide, se dissolvent dans l'eau bouillante. Le periodate neutre d'argent est décomposé par l'eau en excès avec précipitation de periodate basique et dissolution de la moitié de l'acide periodique devenu libre.

Le chlore, en agissant sur les periodates alcalins basiques, fournit un métaperiodate, un chlorate et un chlorure :

$$3K^4I^2O^9 + 6Cl = 6KIO^4 + KClO^3 + 5KCl.$$

L'iode, dans les mêmes conditions, donne un iodate et de l'iodure :

$$Na^4I^2O^9 + 2I = 3NaIO^3 + NaI.$$

La chaleur décompose les periodates en formant soit un oxyde, soit un iodure, soit un mélange d'oxyde et d'iodure.

Les periodates sont réduits, comme les iodates, par l'action des acides sulfureux ou sulfhydrique, avec mise en liberté d'iode colorant en bleu l'empois d'amidon et plus tard formation d'acide iodhydrique.

L'azotate d'argent produit, dans les dissolutions froides de periodates alcalins, un précipité jaune de periodate bibasique, et, dans les solutions chaudes (80 ou 90°) un précipité brun foncé de paradiperiodate $Ag^4I^2O^9,H^2O$ (différence avec les iodates).

Dosage de l'acide periodique. — Il se fait comme celui de l'acide iodique. Il y a décomposition rapide, à la température ordinaire, de l'acide périodique en présence d'iodure de potassium et d'acide chlorhydrique :

$$H^5IO^6 + 7KI + 7HCl = 7KCl + 6H^2O + 8I.$$

Les 8 atomes d'iode mis en liberté correspondent à 1 molécule d'acide periodique. On les dose par l'hyposulfite de sodium, en présence d'empois d'amidon.

FLUOR

Fl ou F = 19

État naturel. — Le fluor se rencontre, dans le règne minéral, principalement en combinaison avec le calcium, constituant le minéral qu'on nomme fluorine ou spath-fluor ; il semble même exister parfois, en faible quantité, à l'état de liberté dans ce composé[1]. On le trouve encore combiné à l'aluminium et au sodium (cryolithe). On le rencontre en quantités diverses dans plusieurs silicates, comme les micas, la topaze, etc. Il existe, en proportions assez constantes, dans quelques phosphates alumineux (wavellite, amblygonite, etc.), dans les phosphates de calcium (apatite, phosphorite) et dans les ossements fossiles. Enfin, on a constaté sa présence dans quelques eaux minérales et dans l'eau de la mer.

Propriétés[2]. — Le fluor est un gaz, dont l'odeur rappelle celle de l'ozone et de l'acide hypochloreux, de couleur jaune verdâtre, de teinte plus claire, mais plus jaune que celle du chlore. Sa densité est voisine de 1,265 (Moissan). Il se convertit, à — 185°, en un liquide jaune pâle, dont la densité est voisine de 1,14 (Moissan et Dewar).

Action sur les corps simples. — Il se combine à l'hydrogène dans l'obscurité et à froid, fournissant ainsi le premier exemple de deux corps simples gazeux, capables de s'unir directement sans l'intervention d'une énergie étrangère. Il est sans action sur

1. Moissan et Becquerel, *C. R.*, *t.* CXI, p. 669.
2. Rappelons que le fluor a été obtenu pour la première fois par Moissan, qui a étudié ses propriétés physiques et chimiques. A raison de la date récente de cette étude, nous croyons devoir, par exception, donner ici quelques détails sur les propriétés du fluor.

le chlore à froid, mais se combine au brome et à l'iode.

Il n'agit pas sur l'oxygène, mais il se combine au soufre en formant un fluorure gazeux, au sélénium en donnant un composé blanc cristallin, au tellure en fournissant un fluorure cristallisé faiblement volatil et très hygroscopique.

Il est sans action sur l'azote ; il se combine au phosphore et à l'arsenic en donnant un pentafluorure et un trifluorure.

Les différentes variétés de carbone sont inégalement attaquées par le fluor. Le noir de fumée pur devient incandescent à froid, le charbon de bois léger absorbe tout d'abord le gaz, puis s'y combine avec une petite explosion ; le charbon de bois, plus dense, exige une température de 50 à 60° ; le graphite de la fonte doit être porté au voisinage du rouge sombre ; le charbon de cornue ne se combine qu'au rouge ; enfin le diamant ne subit à cette température aucune perte de poids.

Le bore et le silicium se combinent au fluor avec incandescence à la température ordinaire.

Le potassium et le sodium deviennent incandescents en produisant des fluorures ; le thallium et le calcium sont également attaqués. Le fer, le magnésium, l'aluminium en poudre, légèrement chauffés, brûlent en fournissant des étincelles : en lames, l'attaque n'est que superficielle. Le chrome, le manganèse, le zinc et l'étain pulvérisés ne se combinent au fluor que vers 200°. Le plomb est attaqué lentement à froid, rapidement à chaud, en produisant un fluorure blanc. Le cuivre s'attaque faiblement au rouge sombre. Le mercure donne à froid un protofluorure jaune. L'attaque de l'argent commence à 100° ; celle de l'or, du platine, du palladium, de l'iridium et du ruthénium ne se produit qu'au rouge sombre.

Action sur les composés des métalloïdes. — Tous les hydracides sont décomposés par le fluor.

L'eau se transforme en acide fluorhydrique et oxygène libre mêlé d'ozone ; l'hydrogène sulfuré donne de l'acide fluorhydrique et du fluorure de soufre.

Les acides sulfureux et sulfurique se transforment en oxyfluorures de soufre.

Il y a réaction incandescente avec le gaz ammoniac, l'acide azotique, les chlorures de phosphore, d'arsenic et de bore. Le chlorure de silicium est décomposé à 40°, celui de carbone aux environ de 30°.

L'anhydride arsénieux, l'anhydride borique, la silice donnent des fluorures et de l'oxygène libre, du moins s'il y a des traces de vapeur d'eau avec le fluor.

L'oxyde de carbone et l'anhydride carbonique n'ont aucune action à froid.

Composés des métaux. — Les chlorures alcalins et alcalino-terreux, le chlorure d'argent et le chlorure d'antimoine sont transformés en fluorures, à froid, avec mise en liberté de chlore ; ceux de chrome et de mercure ne sont attaqués que sous l'influence de la chaleur.

Les bromures et iodures sont décomposés avec incandescence et production de fluorures métalliques et de fluorures de brome et d'iode. Les bromures de chrome et de zinc, ainsi que l'iodure de cuivre, ne sont transformés qu'au rouge sombre.

Presque tous les composés cyanurés sont décomposés à froid.

Les alcalis, la chaux, la baryte, l'alumine, sont portés à l'incandescence ; les oxydes de nickel, l'oxyde puce de plomb sont attaqués à froid ; les autres oxydes du plomb, les oxydes de fer, de zinc, de cuivre, de mercure demandent, pour se transformer en fluorures, l'intervention de la chaleur.

Les sulfures alcalins et alcalino-terreux, le sulfure d'antimoine, sont attaqués à froid. Les sulfates sont transformés au rouge avec formation de fluorures métalliques et probablement d'oxyfluorures de soufre. Les azotates résistent davantage ; les phosphates sont plus facilement attaqués ; les carbonates sont portés à l'incandescence.

Composés organiques. — Les corps organiques hydrogénés sont violemment attaqués, carbures d'hydrogène, alcools, aldéhydes, acides, éthers ; on remarque néanmoins que l'action diminue avec l'augmentation des fonctions oxygénées dans une même molécule. Les carbures d'hydrogène, le benzène, le térében-

thène, le pétrole, l'alcool, l'éther, les acides benzoïque, salicylique, gallique, les alcaloïdes en général, sont rapidement détruits. La glucose, la saccharose, les acides citrique, tartrique, picrique, la strychnine, résistent au contraire.

ACIDE FLUORHYDRIQUE

HFl ou HF = 20

F =	95
H =	5
	100

Propriétés. — L'acide fluorhydrique anhydre est un liquide incolore, bouillant à 19°,4. Sa densité est 0,988 à 15°. Il répand à l'air humide d'abondantes fumées blanches.

Un hydrate répondant à la formule $HF + 2H^2O$ distille à 120° ; c'est un liquide incolore, fumant à l'air.

Il est décomposé à la température ordinaire par tous les métaux, sauf le mercure, l'or, l'argent et le platine.

Les métalloïdes, sauf le bore et le silicium amorphe, n'ont pas d'action sur lui.

L'acide hydraté réagit sur la silice en produisant de l'eau et du fluorure de silicium.

$$SiO^2 + 4HF = 2H^2O + SiF^4.$$

Cette propriété permet de distinguer l'acide fluorhydrique de tous les autres acides.

FLUORURES

Action de la chaleur. — Les fluorures secs sont généralement indécomposables par la chaleur ; plusieurs sont très fusibles ; quelques-uns sont volatils et distillables, comme ceux de titane, d'arsenic, ou les perfluorures de manganèse et de chrome.

Action de l'eau. — Les fluorures volatils sont décomposés par l'eau à la température ordinaire ; les autres sont décomposés peu à peu, mais incomplètement, en général, dans la vapeur d'eau, avec production d'acide fluorhydrique.

L'eau dissout aisément les fluorures alcalins, en général, et ceux d'aluminium, d'antimoine, d'étain, de bismuth, d'argent, ainsi que les sesquifluorures de manganèse, de fer, de chrome, de molybdène, de vanadium, d'uranium.

Le fluorure de lithium est très peu soluble ; on peut considérer comme insolubles dans l'eau, mais solubles en présence d'acide fluorhydrique en excès, les protofluorures de manganèse, fer, zinc, cadmium, cuivre et ceux de baryum, strontium et calcium.

Les fluorures de plomb, de magnésium, d'yttrium, de cérium, sont insolubles même avec un excès d'acide fluorhydrique.

Action des acides. — Les fluorures solubles sont les plus facilement attaquables par les acides ; ainsi le fluorure de potassium est attaqué par l'acide acétique, et, si l'expérience se fait dans un verre, celui-ci est dépoli en quelques heures à température ordinaire.

Les fluorures insolubles obtenus par précipitation sont presque tous dissous rapidement par les acides azotique, chlorhydrique et même acétique.

Si l'on opère à froid, en liqueur très étendue, il y a simplement dissolution. Si l'on chauffe, il y a décomposition partielle, surtout par l'acide chlorhydrique. Il faut avoir soin de n'employer que l'acide azotique, lorsqu'on est obligé de chauffer, même doucement, pour dissoudre un fluorure sans perte de gaz fluorhydrique. Les fluorures précipités sont attaqués, à froid, par l'acide sulfurique ; il y a action vive, si l'acide sulfurique est concentré.

Les *fluorures naturels* ne sont, en général, attaqués par l'acide sulfurique qu'à l'aide de la chaleur (à 50 ou 60°, quelquefois même à l'ébullition). Les acides phosphorique et arsénique agissent à peu près comme l'acide sulfurique, mais avec un peu moins d'énergie.

Action des alcalis et carbonates alcalins. — Par ébullition prolongée avec un de ces réactif, il y a décomposition des fluorures ; mais, en général, elle reste incomplète.

Par fusion au creuset d'argent (1 partie de fluorure, 4 parties

d'alcali ou de carbonate alcalin) et reprise par l'eau, on dissout tout ou *presque* tout le fluorure alcalin ; mais il peut y avoir quelquefois perte avec les carbonates alcalins. On a constaté que la décomposition est facilitée par la présence de l'*acide silicique*. L'attaque des fluorures devient alors *complète ;* aussi fait-on l'attaque en ajoutant pour la fusion une quantité un peu forte de quartz, bien que l'on rende plus difficile ainsi le dosage du fluor, qu'il faut ensuite séparer de la silice.

Réactions des fluorures alcalins en dissolution. — Les sels de *calcium* produisent un précipité blanc, très volumineux, qui reste longtemps en suspension et traverse partiellement le papier, lorsqu'on cherche à le filtrer. Ce précipité est, d'ailleurs, à peu près insoluble dans l'eau, mieux encore dans l'alcool, et très peu soluble dans les sels alcalins et ammoniacaux. Il est soluble à froid dans l'acide fluorhydrique et dans l'acide azotique ; l'acide acétique le rend encore plus difficile à filtrer qu'après précipitation en liqueur neutre.

Les sels de *baryum* et de *strontium* donnent des précipités blancs, également difficiles à filtrer, à peu près insolubles dans l'eau, un peu moins dans les sels ammoniacaux.

Les sels de *magnésium* forment un précipité blanc, insoluble dans l'eau, mais partiellement soluble dans les sels de magnésium et dans les sels ammoniacaux.

Le précipité formé par les sels de *lithium* est blanc, gélatineux, un peu soluble dans l'eau, plus insoluble en présence d'ammoniaque et de fluorure d'ammonium.

Le précipité de fluorure de *cérium* est blanc, un peu volumineux, mais facile à rassembler et insoluble dans l'eau seule ou légèrement acidifiée par l'acide fluorhydrique ou par l'acide acétique ; il est insoluble dans l'acide azotique étendu.

L'azotate de *plomb* forme un précipité blanc, gélatineux, difficile à filtrer, même après repos prolongé, et un peu attaqué par l'acide acétique.

L'azotate *mercureux* donne un précipité jaune de fluorure mercureux, soluble dans l'eau, mais entièrement soluble dans un excès du réactif. Cette solubilité a même pu être utilisée pour

la séparation du fluorure et du phosphate mercureux, celui-ci étant, au contraire, bien insoluble dans l'azotate.

RECHERCHE DES FLUORURES

Au chalumeau. — On peut reconnaître de très petites quantité de fluor dans les minéraux, souvent même dans les silicates, dans les scories, etc., en opérant comme suit :

La matière pulvérisée est mélangée, soit avec du sel de phosphore et du charbon de bois en poudre, soit avec du bisulfate

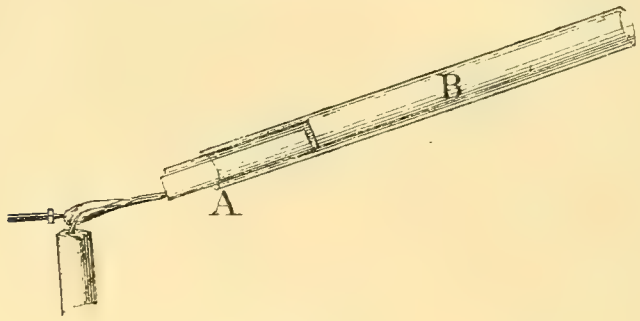

Fig. 67.

de potassium préalablement fondu, et placée sur une petite feuille de platine, à l'extrémité A d'un tube de verre (*fig.* 67), ouvert aux deux bouts, bien nettoyé d'avance et séché. On chauffe quelques minutes avec l'extrémité du dard. Il se produit de l'acide fluorhydrique, qui attaque et dépolit les parois intérieures du tube en B, à peu de distance de la matière. Un papier de Fernambouc humide, que l'on obtient en trempant du papier dans une décoction de bois de Fernambouc, devient jaune, si on le soumet à l'action de l'acide s'échappant par l'extrémité du tube.

Si la matière contient des silicates, on peut observer un dépôt de silice blanche sur une baguette de verre trempée dans l'eau et présentée à l'extrémité du tube ou dans le tube lui-même, qui se dépolit par endroits ; le papier de Fernambouc jaunit également dans ce cas.

Les fluorures hydratés présentent des caractères semblables, sans qu'il soit besoin de les mêler avec du sel de phosphore ou du bisulfate.

Voie humide. — *Premier cas.* — En l'absence des acides silicique, borique, titanique etc., la matière, réduite en poudre, est mise dans une capsule de platine avec de l'acide sulfurique concentré, de façon à former une bouillie claire ; on recouvre d'une plaque de verre enduite de cire ou, mieux, de vernis des graveurs, moins fusible, sur lequel on trace quelques traits à l'aide d'une pointe fine. En chauffant doucement, l'acide fluorhydrique mis en liberté se dégage et dépolit le verre aux endroits mis à nu. Après une heure, on retire la plaque de verre, on fait fondre la cire par l'action d'une chaleur modérée, on nettoie soigneusement à l'alcool ou à l'essence et on examine si les traits sont visibles. Ils apparaissent bien mieux sous l'action de l'haleine, la vapeur d'eau se condensant inégalement sur les portions polies et sur les traits corrodés.

Ce caractère est très sensible ; mais il sera toujours bon de s'assurer que, en l'absence de la matière essayée, l'acide sulfurique seul ne produit pas de phénomène sensible (J. Nicklès).

Deuxième cas. — En présence des acides silicique, borique, la substance est chauffée, avec de l'acide sulfurique, dans un petit ballon traversé par un courant d'air sec. Le fluorure de silicium dégagé est conduit dans de l'eau ammoniacale faiblement oxygénée ; on chauffe, on élimine par filtration la silice précipitée, et, après évaporation à sec de la liqueur filtrée, on traite le résidu par la méthode précédente.

Troisième cas. — Procédé applicable aux fluorures indécomposables par l'acide sulfurique. Fondre avec 4 parties de carbonate de potassium sodé, reprendre par l'eau, ajouter du carbonate d'ammonium, traiter à chaud par un courant prolongé de gaz carbonique ; après refroidissement, saturer le liquide par de l'acide chlorhydrique, en opérant dans une capsule de platine ou d'argent ; rendre de nouveau faiblement ammoniacal, précipiter par le chlorure de calcium, et, après avoir laissé déposer le précipité, le recueillir sur un filtre, le sécher et l'essayer par l'acide sulfurique, comme ci-dessus.

DOSAGE DU FLUOR

Nous examinerons successivement les moyens de dosage de l'acide fluorhydrique dissous, des fluorures solubles et des fluorures insolubles.

Acide fluorhydrique en dissolution. — S'il se trouve seul, on peut employer le procédé acidimétrique, c'est-à-dire verser dans un volume mesuré de l'acide à essayer, placé dans un vase de platine, une solution titrée de soude ou d'ammoniaque, jusqu'à changement de couleur du tournesol ou de la phtaléine du phénol. Le tournesol, la curcuma, le lacmoïde et l'acide rosolique sont aussi de bons indicateurs pour cet acide.

Le dosage peut s'obtenir également en mêlant l'acide avec un poids connu de litharge récemment fondue et porphyrisée, laissant agir plusieurs heures dans un creuset de platine taré, remuant de temps en temps, puis évaporant doucement et chauffant peu à peu jusqu'au rouge sombre. On détermine l'augmentation de poids A de la litharge, où une partie de l'oxygène a été remplacée par une quantité correspondante de fluor. En désignant par x le poids de fluor, on a naturellement :

$$\frac{x}{A} = \frac{F^2}{F^2 - O} = 1.727 \qquad x = 1.727A.$$

Lorsque d'autres acides (azotique, chlorhydrique), peuvent se trouver avec l'acide fluorhydrique dans la dissolution, il faut opérer autrement : saturer un volume déterminé au moyen d'une solution étendue de carbonate de sodium ajoutée peu à peu jusqu'à léger excès ; faire alors passer dans une fiole, chauffer et ajouter une solution de chlorure de calcium, qui produit aussitôt un précipité blanc de fluorure de calcium mêlé de carbonate. On lave par décantation en faisant plusieurs fois bouillir avec de l'eau pure, afin de purifier le précipité et de lui donner de la consistance. On le reçoit alors sur un filtre, puis on sèche, brûle le papier et porte lentement au rouge dans un creuset de platine. On écrase la matière calcinée, on la traite par de l'eau et un peu d'acide acétique,

dans une capsule de platine ou de porcelaine, on évapore à sec, au bain-marie, jusqu'à disparition d'odeur acétique, on reprend par l'eau chaude pour enlever l'acétate de calcium, on filtre, lave, puis sèche, calcine et pèse le fluorure de calcium CaF^2.

On peut contrôler le résultat en transformant le fluorure en sulfate $CaSO^4$ qu'on pèse. Le rapport des poids doit être tel que :

$$\frac{CaF^2}{CaSO^4} = \frac{57,35}{100}$$

Fluorures solubles. — La méthode qui vient d'être exposée en dernier lieu peut être appliquée au cas des fluorures en dissolution, moyennant quelques précautions particulières.

L'addition de carbonate de sodium en excès détermine la précipitation plus ou moins complète des bases autres que les alcalis; le précipité devra donc être bien lavé, une première fois avant et une seconde fois après dessiccation à 100°, afin de lui enlever les sels solubles qui l'imprègnent.

Il peut rester dans la solution, avec le fluorure alcalin, des bases non précipitées par le carbonate alcalin seul, mais susceptibles d'être entraînées dans le précipité de carbonate et de fluorure de calcium. Il importe de s'assurer s'il n'en reste pas dans le précipité desséché et traité par l'acide acétique. Il faudra, pour cela, après avoir pesé le fluorure de calcium, plus ou moins pur, le transformer en sulfate de calcium, peser de nouveau et comparer les poids; ils doivent répondre à la relation :

$$\frac{p}{p'} = \frac{CaF^2}{CaSO^4} = \frac{57,35}{100}$$

Fluorures insolubles, mais décomposables par l'acide sulfurique. — 1° *Fluorures anhydres.* — Si l'on a affaire à un fluorure anhydre, on le dessèche, puis on en prend un poids P réduit en poudre fine, on le traite par l'acide sulfurique concentré et, peu à peu, on chauffe jusqu'au rouge sombre, pour expulser le fluor. On fait sur le résidu le dosage exact du métal ou des métaux M. La différence P — M est le poids cherché du fluor.

Si la calcination conduit à des *sulfates bien neutres*, on peut les redissoudre, doser l'acide sulfurique et calculer le fluor correspondant, ce qui permet de ne pas tenir compte des pertes auxquelles peut donner lieu la silice. Un exemple assez fréquent se rencontre dans les échantillons de spath-fluor (fluorure de calcium) mêlés de barytine ou de quartz ; la transformation par l'acide sulfurique donne, après calcination, du sulfate de calcium avec le sulfate de baryum ou avec une partie seulement du quartz, l'autre partie ayant été volatilisée sous forme de fluorure de silicium. En dissolvant le sulfate de calcium par l'eau et déterminant le poids du sulfate dissous ou celui de l'acide sulfurique de ce sulfate, on calculera aisément le poids correspondant de fluor :

$$\frac{CaF^2}{CaSO^4} = \frac{57,35}{100} \quad \text{ou bien :} \quad \frac{F^2}{SO^3} = \frac{47,5}{100}$$

2° *Fluorures hydratés.* — La présence de l'eau combinée dans les fluorures rend le dosage incertain ; car la vapeur d'eau dégagée sous l'influence de la chaleur décompose partiellement la plupart des fluorures; il peut y avoir perte d'eau, d'acide fluorhydrique et même d'autres fluorures volatils. On atténue, mais on n'empêche pas entièrement la perte des éléments autres que l'eau par le mélange préalable avec de l'oxyde de plomb porphyrisé. Il y a donc incertitude sur le dosage réel de l'eau et, par suite, sur celui du fluor, qui s'obtient par différence.

3° Dans les fluorures insolubles, qu'ils soient anhydres ou hydratés, mais entièrement exempts de silice et de silicates, on peut doser le fluor en le dégageant, à l'état d'acide fluorhydrique, dans un appareil en platine, tel que celui qu'ont employé Jannasch et Röttgen[1].

Fluorures insolubles, avec ou sans silicates. — Berzélius a donné une méthode générale pour la recherche du fluor, applicable même dans le cas où il serait associé à du quartz ou à des silicates.

On peut supposer, par exemple, que la matière à essayer contienne, avec le fluor et la silice, de l'alumine, de la chaux,

1. Voir plus loin, p. 407.

de la magnésie et de l'oxyde de fer, comme cela se présente dans un certain nombre de minéraux.

On la soumet à une porphyrisation soignée, puis on pèse la prise d'essai, desséchée s'il y a lieu ; on la mêle avec 6 parties environ de carbonate de sodium pur, ou mieux 6 parties d'un mélange à parties égales de carbonates de sodium et de potassium. On y ajoute et l'on mêle intimement 2 parties de quartz, s'il n'y a pas une quantité déjà suffisante de silice, afin de rendre complète la décomposition des fluorures par fusion avec le carbonate alcalin (Voir page 381).

On fond dans le creuset de platine au rouge vif et pendant une demi-heure au moins, en remuant souvent la matière avec la spatule ; on traite par l'eau la matière refroidie et on lave à l'eau bouillante la partie insoluble, qui doit être composée de carbonate de calcium, de magnésie, d'oxyde de fer, enfin de silice et d'alumine, tandis que la partie soluble dans l'eau comprend, avec les carbonates alcalins en excès, plus ou moins de silicates et aluminates et la totalité du fluor à l'état de fluorure alcalin. On sépare la partie insoluble par filtration et lavage ; pour doser le fluor, on n'a plus à s'occuper que de la dissolution.

Afin de se débarrasser de la silice et l'alumine, sans s'exposer à une perte de fluor, on verse peu à peu dans le liquide froid, placé dans un vase de platine, juste assez d'acide azotique pour avoir une réaction légèrement acide au papier de tournesol. On abandonne au repos pendant plusieurs heures, de manière à laisser se dégager l'acide carbonique et se déposer une partie de la silice et de l'alumine ; on verse du carbonate d'ammonium et on fait bouillir, en ayant soin de remettre du carbonate d'ammonium pour remplacer celui qui se vaporise, puis on filtre la dissolution, afin de se débarrasser des dernières parties de silice et d'alumine[1].

1. Berzélius avait recommandé d'ajouter à la solution filtrée une solution ammoniacale d'oxyde de zinc, puis d'évaporer jusqu'à expulsion de l'ammoniaque, et de séparer par filtration le dépôt de silicate et d'oxyde de zinc hydratés ; mais H. Rose a reconnu que la silice était enlevée entièrement par le traitement au carbonate d'ammonium.

La dissolution, contenant encore un peu de carbonate d'ammonium, est chauffée à l'ébullition et additionnée d'azotate ou de chlorure de calcium, qui forme aussitôt un précipité de fluorure et de carbonate de calcium; après quelques minutes d'ébullition, on laisse reposer et on lave le dépôt à l'eau chaude. On le reçoit sur un filtre, on sèche à 100°, on sépare du filtre, qu'on brûle à température très modérée ; on calcine le précipité avec les cendres au rouge sombre, puis on traite par l'acide acétique étendu et froid, qui dissout le carbonate et laisse le fluorure inattaqué. On filtre, lave, sèche, calcine et pèse le fluorure CaF^2 , qui sert à calculer le fluor :

100 parties de CaF^2 correspondent à 48,718 de Fluor

Il est bon de vérifier la pureté du fluorure, qui pourrait avoir entraîné et retenu quelque peu de substance étrangère, et, pour cela, de le transformer par l'acide sulfurique en sulfate de calcium, qu'on pèse après calcination au rouge sombre ; il doit y avoir accord entre les deux poids, comme nous l'avons dit plus haut. Mais, s'il y avait désaccord, il ne serait pas possible, en général, de rectifier l'erreur.

Cette méthode est générale; mais elle est longue et délicate et ne saurait être employée pour le dosage de très petites quantités de fluor.

Fluorures entièrement décomposables par l'acide sulfurique. Méthodes fondées sur le dégagement du fluor à l'état de fluorure de silicium. — Lorsqu'on chauffe avec de l'acide sulfurique concentré un fluorure de ce genre, mêlé intimement avec un excès de silice ou de silicate, il y a dégagement complet du fluor, non pas à l'état d'acide fluorhydrique attaquant le verre, mais à l'état de fluorure de silicium, qui ne l'attaque pas. La réaction est exprimée par cette formule :

$$SiO^2 + 4MF + 2H^2SO^4 = 2M^2SO^4 + SiF^4 + 2H^2O.$$

La fluorure de silicium peut être dégagé et dosé soit d'après la perte de poids de l'appareil (Wœhler), soit d'après l'augmentation de poids des tubes où il est retenu (Frésénius), ou encore d'après la mesure de son volume à l'état de gaz (F. Attel).

Il peut aussi être retenu à l'état de fluosilicate de potassium et pesé sous cette forme (A. Carnot); enfin il peut être transformé de différentes manières, pour aboutir à un dosage de fluorure de calcium (H. Lasne, etc.).

Méthode de Wœhler. — On mélange le fluorure, réduit en poudre très fine, avec 10 ou 15 parties de quartz en poudre calciné ou mieux de silice artificielle calcinée; après avoir versé le tout dans un petit ballon, on ajoute de l'acide sulfurique concentré et on enfonce le bouchon, qui est traversé par un petit tube rempli de chlorure de calcium fondu, pour retenir toute l'eau dégagée. Frésénius a conseillé d'employer plutôt un tube en U, rempli par moitié de chlorure de calcium et par moitié de sulfate de cuivre anhydre, afin de retenir l'acide chlorhydrique, qui peut être dégagé par l'action de l'acide sulfurique entraîné par le courant gazeux sur le chlorure de calcium.

On tare l'appareil à froid, puis on chauffe jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de fluorure de silicium, on laisse refroidir et on pèse de nouveau. La perte de poids correspond au fluorure de silicium dégagé, d'où l'on tire le poids du fluor en multipliant par le coefficient $\frac{4F}{SiF^4} = 0,7307$.

La méthode exige que la substance soit assez facilement décomposable par l'acide sulfurique et renferme une quantité de fluor un peu grande, pour que la perte de poids de l'appareil soit bien susceptible de mesure. Elle ne se prête pas à une grande exactitude, mais s'applique à l'essai rapide des échantillons de spath-fluor pour des usages industriels, parce qu'elle est simple et fournit des nombres assez approchés.

Méthode de Frésénius[1]. — On fait, de même, dégager SiF^4 par 40 à 50 centimètres cubes d'acide sulfurique agissant sur un mélange de la matière avec 10 à 15 parties de silice. On chauffe à 150 ou 160° dans une petite fiole à fond plat, posée sur une plaque de tôle à côté d'une autre fiole semblable, éga-

1. Frésénius, *Traité d'analyse chimique*, II, p. 363; *Zeitsch. f. anal. Chem.*, V, p. 190.

lement remplie à moitié d'acide sulfurique et à la même distance du bec Bunsen ; cette fiole contient un thermomètre plongeant dans l'acide sulfurique et permettant de connaître la température des deux fioles.

La fluorure de silicium dégagé est emporté par un courant d'air rendu absolument sec et exempt d'anhydride carbonique et de poussières atmosphériques, grâce à trois tubes placés en avant de la fiole d'attaque, l'un à acide sulfurique, le second à chaux sodée entre tampons de coton, le troisième à fragments de verre mouillés d'acide sulfurique concentré. Si la substance n'était pas absolument exempte de carbonates, il faudrait la traiter d'avance par l'acide acétique étendu.

Le courant gazeux arrive dans deux tubes en U ; le premier est un tube vide, le second contient du chlorure de calcium fondu dans une branche et de la ponce imprégnée de sulfate de cuivre anhydre dans l'autre, pour retenir les vapeurs d'acide sulfurique et celles de l'acide chlorhydrique, que les premières pourraient dégager en agissant sur le chlorure de calcium anhydre.

A la suite sont placés trois autres tubes en U, destinés à absorber le fluorure de silicium et, pour cela, exactement tarés. Le premier contient de la ponce imbibée d'eau, de la chaux sodée et du chlorure de calcium fondu, séparés par des tampons de coton, et pèse de 40 à 50 grammes ; le second est rempli moitié de chaux sodée, moitié de chlorure de calcium ; le troisième a pour but d'achever de retenir l'eau et a sa courbure garnie de fragments de verre mouillés d'acide sulfurique. On arrive ainsi à arrêter tout le fluorure de silicium en le décomposant, et à retenir également l'eau entrainée et l'acide carbonique qui pourrait résulter de l'action de l'acide hydrofluosilicique sur la chaux sodée.

L'air sec s'échappe à travers un tube en U non pesé, contenant du chlorure de calcium et de la chaux sodée, destiné à empêcher de ce côté toute introduction de gaz carbonique et d'humidité.

L'augmentation de poids des trois tubes pesés ensemble

avant et après l'opération fait connaître le poids du fluorure de silicium dégagé de la fiole d'attaque et converti par le contact de l'eau en silice et acide hydrofluosilicique.

Une légère cause d'erreur peut provenir de ce que l'air sortant de l'acide sulfurique chauffé à 150 ou 160° agit sur les tuyaux de caoutchouc, bien que très courts, et produit un peu d'acide sulfureux et d'acide carbonique. Frésénius établit une correction en retranchant de l'augmentation de poids 1 milligramme pour chaque heure de durée de l'opération. Il estime que, moyennant cette correction, les résultats ne s'écartent pas de la vérité de plus de quelques milligrammes.

Dosage gazométrique du fluorure de silicium. — Félix Œttel[1] a eu l'idée de déterminer le fluorure de silicium dégagé d'après son volume gazeux mesuré sur le mercure et dans un tube bien sec. Il a fait remarquer lui-même que son appareil, appelé *fluoromètre*, présente quelque analogie avec l'appareil de Scheibler pour le dosage gazométrique de l'anhydride carbonique.

Cet appareil (*fig.* 68) se compose d'un vase à dégagement A, d'une burette graduée B pour mesurer le gaz et d'un tube de niveau C, communiquant avec le précédent par un tuyau de caoutchouc rempli de mercure.

La fermeture des tubes se fait non pas par des bouchons en liège ou en caoutchouc, qui pourraient être altérés et donner lieu à des erreurs, mais par des bouchons en verre avec du mercure pour assurer une étanchéité parfaite.

Le vase A se compose d'un petit ballon de 100 centimètres cubes environ de capacité portant un tube de verre avec un petit entonnoir et un bouchon à l'émeri *c* (*fig.* 69), dont la fermeture est complétée par un peu de mercure ; un tube recourbé *d* partant du milieu du tube *b* et s'ajuste au fond de l'entonnoir qui surmonte la burette graduée, également avec joint au mercure. La burette a 150 centimètres cubes; elle est divisée en cinquièmes de centimètre cube. Le zéro de l'échelle est

1. *Zeitsch. f. analyt. Chemie*, 1886, XXV, p. 505 ; — *Dictionnaire de chimie* de Wurtz, 2e supplément, p. 183.

est à 8 ou 10 centimètres au-dessous d'un trait opaque tracé vers le haut de la burette, en *f*.

Pour une opération, on élève le tube C, jusqu'à ce que le mercure de la burette B arrive au zéro ; on l'immobilise à ce niveau en fermant la pince *g* et on verse de l'acide sulfurique concentré jusqu'au trait *f*. On a, d'autre part, introduit dans le ballon A la substance fluorée, mélangée de 20 parties de quartz calciné. On engage le tube recourbé dans l'entonnoir de la burette et on met un peu de mercure pour compléter la fermeture. Après un quart d'heure de repos, pour laisser l'appareil prendre la température de la pièce, on note exactement le niveau du mercure en même

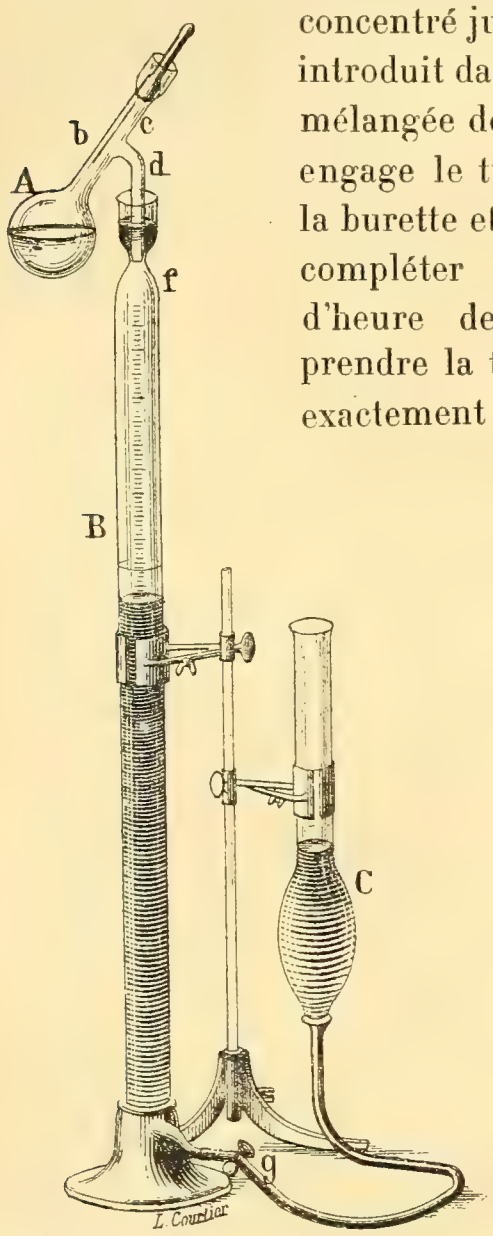

Fig. 68.

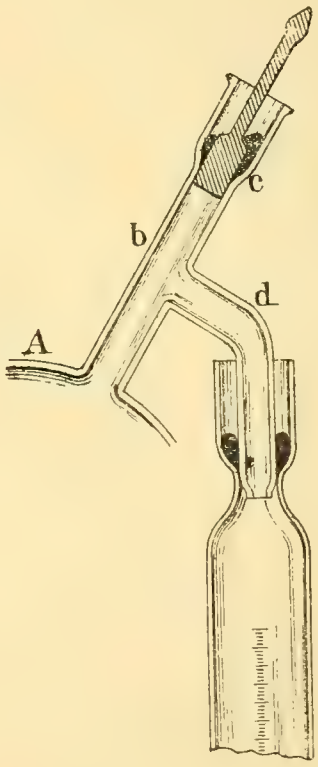

Fig. 69.

temps que la température et la pression. Puis on fait couler au moyen d'une pipette fine, 50 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré dans le ballon A ; on place le bouchon de verre et on le recouvre de mercure.

On chauffe alors le ballon A et on ouvre la pince *g* pour abaisser la pression et dégager le fluorure de silicium; on pousse peu à peu la température jusqu'au point d'ébullition de l'acide sulfurique; on maintient la température pendant vingt ou vingt-cinq minutes, pour que le dégagement soit complet; puis on laisse l'appareil se remettre en équilibre de température avec l'atmosphère de la pièce où il se trouve, en relevant de temps en temps le tube C pour rétablir le niveau. On fait enfin la lecture en mettant sur un même plan les deux niveaux du mercure; on prend note de la hauteur de la colonne d'acide sulfurique, qu'on exprime en millimètres de mercure, pour la déduire de la pression atmosphérique.

Si la pression et la température ont varié entre le commencement et la fin de l'expérience, il faut faire une correction sur le volume du mélange gazeux d'air et de fluorure de silicium; mais cette correction ne dépassant pas, en général, quelques centièmes de centimètre cube, il n'est pas nécessaire de connaître le volume de l'air. Il y a une autre correction à introduire pour tenir compte de la solubilité du fluorure de silicium dans l'acide sulfurique; on ajoute pour cela $1^{cmq},4$ au volume de gaz réduit à 0° et 760 millimètres.

1 centimètre cube de fluorure de silicium contient $3^{mgr},4361$ de fluor.

Ce procédé, appliqué aux fluorures décomposables par l'acide sulfurique en présence de quartz ou de silicates, permet une exactitude comparable à celle que donne le procédé de Frésénius et présente l'avantage de demander beaucoup moins de temps; car trois heures suffisent à une opération, et l'opérateur n'est pas occupé la moitié de ce temps. Il convient fort bien pour l'essai rapide et exact des minerais de spath-fluor et de cryolithe. Mais il ne faut pas l'appliquer à des substances d'une teneur faible en fluor et, surtout, il faut éviter celles qui pourraient donner lieu à un dégagement de gaz autre que le fluorure de silicium, comme celles qui contiennent tant soit peu de carbonates ou de matières organiques.

Méthode de A. Carnot[1]. — Dans cette méthode, le fluorure de silicium n'est plus, comme dans celle de Frésénius, décomposé par l'eau ou par une dissolution alcaline, mais reçu dans une solution de fluorure de potassium pure et concentrée; il se forme un précipité de fluorure double, c'est-à-dire de fluosilicate de potassium, dont le poids, à peu près triple de celui du fluor à doser, sert à le calculer. La réaction est simplement exprimée par la formule:

$$SiF^4 + 2KF = K^2SiF^6$$

Le dégagement du fluorure de silicium se fait dans une petite fiole de verre A, munie de deux tubes (*fig.* 70); la précipitation du fluosilicate, dans un petit flacon C; un aspirateur, communiquant avec ce flacon, détermine le passage à travers tout l'appareil d'un courant d'air parfaitement desséché.

L'air aspiré traverse successivement deux flacons laveurs D, E, à demi remplis d'acide sulfurique concentré, ou bien un seul flacon suivi d'un tube en U contenant de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique concentré; il est ainsi débarrassé de la vapeur d'eau et de toutes les poussières, dont la présence serait très nuisible. Il arrive à la fiole A, de 150 centimètres cubes de capacité, dans laquelle se fait l'attaque de la matière fluorée, mêlée de silice, par l'acide sulfurique concentré. Cette fiole est posée sur une plaque de tôle au-dessus d'un brûleur. Pour la maintenir à une température convenable (160° environ), nous avons adopté la disposition très simple, donnée à son appareil par Frésénius; une seconde fiole B semblable à la première, de même dimension et contenant à peu près la même quantité d'acide sulfurique (50 centimètres cubes), est posée sur la même plaque, à égale distance du centre, que chauffe la flamme du brûleur. Un thermomètre, tenu vertical par un bouchon troué, plonge dans le liquide et fait connaître la température des deux fioles.

La fiole A est fermée par un bouchon de caoutchouc percé de deux trous, l'un pour le tube d'arrivée de l'air sec qui doit

1. *Comptes Rendus*, mars 1892, t. CXIV, p. 750; — *Bull. Soc. Ch. de Paris.*, 1893, I, p. 71; — *Annales des Mines*, 189, I, p. 130.

plonger dans l'acide, l'autre pour le tube de dégagement, qui est plusieurs fois coudé et muni d'ampoules vides, destinées à retenir les vapeurs ou les gouttelettes d'acide sulfurique, qui pourraient être entraînées par le courant de gaz.

Il importe que toutes les parties de l'appareil soient parfaitement sèches, pour qu'il ne puisse y avoir aucune décomposition du fluorure de silicium gazeux. A cet effet, le ballon où se fait l'attaque et les tubes placés à la suite doivent être laissés à l'étuve jusqu'à ce qu'ils soient parfaitement secs. Les bouchons de caoutchouc sont séchés avec soin, ainsi que les bouts

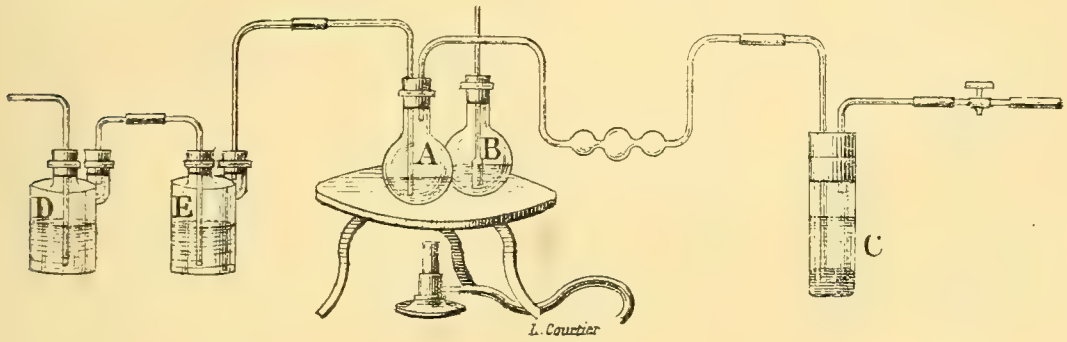

Fig. 70.

de tuyaux, qui relient entre eux les tubes ; ces tuyaux doivent être, d'ailleurs, aussi courts que possible et, de préférence, en caoutchouc non vulcanisé.

Le flacon à précipitation C est un flacon à fond plat et à bords droits, que l'on ferme bien exactement par un bouchon de caoutchouc muni de deux ouvertures : l'une reçoit le tube d'arrivée des gaz, l'autre un tube coudé que l'on met en communication avec un aspirateur (gazomètre, flacon de Mariotte ou trompe, avec robinet permettant de régler à volonté le courant gazeux).

Le flacon a 60 centimètres cubes environ de capacité (*fig.* 71). On y verse d'abord 10 centimètres cubes de mercure, bien pur et sec, et plus tard 20 centimètres cubes d'une solution de fluorure de potassium à 20 ou 25 0/0. Le mercure a pour but d'empêcher le contact du tube d'arrivée du gaz avec la solution, afin d'éviter l'obstruction accidentelle du tube par suite de la formation de silice ou de fluosilicate, résultant de la transformation du fluorure de silicium au contact de la solution aqueuse.

Le tube plonge de 3 ou 4 millimètres au-dessous de la surface du mercure. Il a été étiré à la lampe dans sa partie inférieure, recourbé et légèrement évasé et aplati à son extrémité, afin de produire à travers le mercure des bulles gazeuses de petite dimension.

L'orifice du tube étant entièrement recouvert par le mercure dans le flacon, on verse dans celui-ci, par l'autre trou du bouchon, à l'aide d'un petit entonnoir, la dissolution de fluorure de potassium, de manière à ne pas mouiller l'extrémité du tube.

Fig. 71.

Il serait commode de pouvoir employer pour cet usage le verre phosphorique, que préparait autrefois Sidot et qui, ne renfermant pas de silice et étant inattaquable par l'acide fluorhydrique, donnait les garanties les plus sûres contre toute formation accidentelle de fluosilicate. Malheureusement la préparation de ce verre n'est pas encore entrée dans la pratique, et on ne trouve pas actuellement à s'en procurer.

On peut, d'ailleurs, y suppléer en recouvrant l'intérieur du flacon et l'extrémité effilée du tube d'un vernis à la gomme laque, qui préserve entièrement le verre silicaté contre l'attaque de la liqueur acide. On le prépare simplement de cette façon : le flacon est légèrement chauffé à l'étuve ; on y introduit un peu de gomme laque en dissolution dans l'alcool, on en recouvre la paroi interne en faisant tourner sur lui-même le flacon tenu presque horizontalement ; il se fait un dépôt blanchâtre, opalin, qu'on transforme en une couche transparente jaune en chauffant le flacon jusqu'à ramollissement du vernis. Le tube recourbé est verni au pinceau, puis chauffé. La couche de vernis peut très bien supporter une série d'opérations ; mais il faut avoir soin de ne la laver qu'avec de l'eau et non avec de l'alcool, qui la dissoudrait.

Réactifs. — L'*acide sulfurique* employé pour la décomposition de la matière fluorée doit être concentré et pur, spéciale-

ment exempt de vapeurs nitreuses, d'acide chlorhydrique et d'acide fluorhydrique. On peut toujours aisément se débarrasser de ces éléments nuisibles, en chauffant l'acide et laissant dégager quelque temps des vapeurs sulfuriques. On réussirait mieux encore à chasser toute trace de fluor en ajoutant un peu de quartz en poudre fine avant de chauffer.

Pour obtenir que tout le fluor que renferme la matière à essayer passe à l'état de fluorure de silicium, il faut que cette matière en poudre soit ou naturellement silicatée ou mêlée artificiellement avec un suffisant excès de silice ou de silicate. On se sert avantageusement d'un *mélange siliceux*, formé de 5 parties de quartz finement pulvérisé et d'une partie de silice calcinée bien pure. La silice agit plus énergiquement que le quartz ; mais elle ne reste mêlée à la matière et à l'acide sulfurique, que si elle est en faible proportion dans le mélange. Afin d'être sûr que ce mélange ne renferme pas trace de fluor, on l'imprègne d'acide sulfurique étendu et on évapore jusqu'à sec, puis on calcine longtemps et fortement. On élimine ainsi, avec l'acide sulfurique, tout le fluor et toutes les matières organiques.

On peut d'ailleurs réunir en une seule et même opération la purification de l'acide sulfurique et celle de la silice.

La solution de *fluorure de potassium*, que l'on emploie pour la précipitation du fluorure de silicium, doit être parfaitement neutre, surtout si l'on se sert d'un flacon et d'un tube en verre ordinaire, sans en protéger la paroi par un vernis. Le fluorure de potassium, vendu comme pur, n'est pas, en général, tout à fait neutre au papier de tournesol ; il possède presque toujours une réaction acide et attaque rapidement les récipients en verre. Pour avoir une dissolution bien neutre, on dissout 25 grammes de fluorure avec 80 grammes d'eau distillée dans une capsule de platine ; on y ajoute ensuite quelques gouttes d'une solution de potasse pure, jusqu'à neutralité parfaite au papier de tournesol, puis quelques gouttes d'alcool concentré, jusqu'à apparition d'un léger trouble ; on laisse reposer le mélange et ensuite on filtre.

La dissolution ainsi préparée, contenant environ un quart de fluorure de potassium pur et neutre dans l'eau, convient bien pour le dosage du fluor sous la forme de fluosilicate de potassium. Avec une solution beaucoup plus étendue, on ne serait pas assuré de la transformation complète de la silice formée au contact de l'eau en fluosilicate de potassium.

Il reste à s'assurer que le réactif ne renferme pas trace de fluosilicate. Dans ce but, on prend 10 centimètres cubes de la solution aqueuse, on y ajoute 40 centimètres cubes d'eau distillée et ensuite 50 centimètres cubes d'alcool à 92° ; il ne doit se faire aucune sorte de précipité, même après plusieurs heures de repos, si le réactif est parfaitement pur. Dans le cas contraire, pour la purifier, on opérerait de même sur toute la solution, puis on filtrerait et on évaporerait l'alcool et une partie de l'eau jusqu'à la réduire au volume primitif; ou bien, on recevrait sur un filtre taré le précipité produit par l'alcool, on le pèserait après dessiccation et on en tiendrait compte dans les opérations à faire avec le réactif.

Marche de l'opération. — Avant d'entreprendre une série de dosages, on s'assure, une fois pour toutes, de la pureté de tous les réactifs, en faisant une première opération à blanc avec le mélange siliceux, l'acide sulfurique et le fluorure que l'on doit employer par la suite. Il ne doit se faire aucun louche dans la liqueur, ni aucun dépôt au-dessus du mercure.

Pour effectuer un dosage, on prend la quantité de matière convenable pour avoir un précipité bien visible et cependant pas trop volumineux. Il suffit de $0^{gr},200$ pour la fluorine ou la cryolithe, 2 grammes pour les phosphates minéraux, qui peuvent renfermer 2 ou 3 centièmes de fluor; il ne faut pas moins de 5 ou 6 grammes pour les cendres d'os modernes, où la proportion de fluor ne dépasse guère 2 millièmes.

La matière en poudre est mélangée intimement avec la silice et le quartz par trituration dans le mortier d'agate ; cette précaution est nécessaire pour être sûr de convertir tout le fluor en fluorure de silicium. Il convient aussi d'employer

un suffisant excès du mélange siliceux, par exemple 2 ou 3 grammes avec les quantités indiquées plus haut de substance fluorée.

L'appareil étant disposé comme l'indique la figure et tous les ballons et tubes ayant été parfaitement desséchés à l'étuve et par le courant d'air sec, on introduit dans le ballon A la quantité pesée de la matière triturée avec 2 grammes du mélange siliceux. Puis on verse sur le tout 50 centimètres cubes d'acide sulfurique pur et concentré, on ferme aussitôt le ballon, en faisant en sorte que le tube d'arrivée de l'air sec plonge un peu dans l'acide sulfurique, et on établit l'aspiration à travers tout l'appareil.

Lorsque le courant d'air sec est réglé à une bulle au plus par seconde dans le flacon C, on commence à chauffer lentement et progressivement la plaque de tôle et, par conséquent, les deux ballons A et B, jusqu'à ce que le thermomètre placé dans ce dernier atteigne une température d'environ 160°, que l'on s'attache à maintenir presque invariable pendant le reste de l'opération.

Dès que l'on arrive à la température de 90 à 100°, si la matière renferme du fluor, les bulles gazeuses qui traversent le mercure et le fluorure de potassium dans le flacon C présentent un phénomène caractéristique. Enveloppées d'abord d'une pellicule brillante de mercure, elles se montrent ensuite au-dessus de la solution aqueuse recouvertes d'une légère couche blanche et opaque, due sans doute à la silice formée par le fluorure de silicium au contact du liquide. Cette enveloppe disparaît bientôt et la bulle crève peu après. On remarque aussi que la solution de fluorure se trouble progressivement par suite de la précipitation du fluosilicate de potassium. Il importe, comme je l'ai dit plus haut, que la solution de fluorure de potassium soit assez concentrée pour transformer intégralement la silice formée par l'action de l'eau.

Dans le ballon A, la formation de petites bulles de fluorure de silicium est également très visible ; elles se produisent principalement sur les parois, dont on les détache de temps en

temps par un mouvement de giration imprimé au ballon, qu'on tient à la main par le col.

Lorsque la réaction est terminée, on ne voit plus aucune bulle se coller aux parois du ballon A ; on laisse l'opération se continuer encore pendant une demi-heure, en activant un peu le courant d'air, puis on éteint la flamme du brûleur et on s'occupe de recueillir le précipité, qui s'est formé dans le flacon C et qui, d'abord à peine visible, forme un peu plus tard un dépôt blanchâtre, d'aspect gélatineux.

Sans attendre que le dépôt se rassemble, on fait passer la solution aqueuse dans un verre conique, on lave soigneusement les parois intérieures du flacon et la surface du mercure avec une petite quantité d'eau distillée ; on remet un peu d'eau, on remue avec une baguette, pour réunir tous les petits globules de mercure à la masse principale, puis on décante dans le même vase. On lave encore la surface du mercure deux ou trois fois, avec un peu d'eau distillée seulement, si l'on a employé de la gomme-laque pour protéger le verre; avec un peu d'eau distillée, puis avec de l'alcool, si l'on n'a pas employé de vernis.

Le volume total du liquide ne doit pas atteindre 100 centimètres cubes, quand l'opération a été bien conduite; on y ajoute un égal volume d'alcool à 90° et on laisse reposer deux ou trois heures.

Dosage du fluor. — Le précipité étant alors bien réuni au fond du verre, la liqueur est facile à décanter ; on la remplace par quelques centimètres cubes d'alcool étendu de son volume d'eau, et on fait passer le précipité sur un filtre taré sec, en ayant bien soin de laisser de côté les fines goutelettes de mercure qui auraient pu passer à la décantation précédente. On lave avec de l'eau alcoolisée en se servant de la trompe, jusqu'à ce que le liquide de lavage ne donne plus aucun trouble avec le chlorure de calcium. Il suffit, en général, de 30 à 35 centimètres cubes d'eau alcoolisée pour ce lavage.

Le précipité est alors séché à 100° et pesé sur le filtre, jusqu'à ce que le poids soit devenu constant.

On calcule la proportion du fluor, qui a été dégagé à l'état de fluorure de silicium, en multipliant le poids du fluosilicate de potassium par le coefficient 0,34511 ; car on a :

$$F^4 = K^2SiF^6 \times 0,34511.$$

Le dosage est précis, grâce à l'insolubilité du fluosilicate dans l'eau alcoolisée ; il peut être appliqué à de faibles quantités de fluor, puisque le poids est à peu près triplé dans le fluosilicate qui sera porté sur la balance. L'opération est assez rapide lorsque l'appareil est une fois monté avec soin. D'ailleurs le précipité est bien visible et le dosage ne se conclut pas d'une simple différence de pesées, comme dans la méthode rapide de Wœhler ou dans la méthode si délicate de Frésénius.

Enfin la recherche du fluor peut être faite directement sur une prise d'essai de la matière à analyser, sans que l'on soit arrêté par la présence de carbonates.

Nous indiquerons en terminant les précautions particulières à prendre, lorsque la matière contient des chlorures, des iodures ou enfin des matières organiques.

Chlorures. — Certains minéraux, comme l'apatite, peuvent renfermer des chlorures avec les fluorures ; il se produit alors, pendant l'attaque à l'acide sulfurique, des vapeurs d'acide chlorhydrique, qu'il importe d'arrêter entièrement ; car il ne faut pas qu'elles puissent parvenir jusqu'au fluorure de potassium et mettre en liberté de l'acide fluorhydrique, qui attaquerait les parois du flacon et la surface du mercure. On place alors, au-delà du tube vide à condensation, un tube en U rempli de ponce imprégnée de sulfate de cuivre entièrement déshydraté, dont Frésénius a recommandé le mode de préparation suivant.

Des morceaux de ponce lavés, gros comme de petits pois, sont placés dans une capsule de porcelaine et arrosés avec une dissolution concentrée et bouillante de sulfate de cuivre, puis desséchés à feu nu en remuant constamment. Dès que la coloration bleue du sulfate de cuivre hydraté a disparu, on place la capsule dans une étuve chauffée entre 220 et 240°, où on la laisse environ douze heures, pour obtenir une déshydratation parfaite. On fait passer rapidement la matière dans un

flacon bien desséché, que l'on ferme très hermétiquement. Il importe que le sulfate de cuivre soit bien anhydre, pour qu'il n'exerce aucune décomposition sur le fluorure de silicium.

Iodures. — Dans un petit nombre de cas, la présence de l'*iode* peut constituer une difficulté. Certaines phosphorites, comme celles de Quercy, renferment des quantités minimes d'iode, qui est mis en liberté par l'acide sulfurique et attaque le mercure; il se forme alors une couche verdâtre de protoiodure de mercure, qui, se mêlant au dépôt de fluosilicate, lui donne une coloration caractéristique et peut en modifier le poids d'une façon plus ou moins sensible. Lorsque ce fait vient à se produire, il convient de recommencer l'opération, en plaçant en avant du tube, que doit parcourir le courant gazeux, une petite colonne de tournure de cuivre destinée à s'emparer de l'iode. Ce procédé nous a parfaitement réussi pour l'analyse de phosphates concrétionnés, légèrement iodurés.

Matières organiques. — Lorsque la substance minérale fluorée contient des *matières organiques*, comme cela se présente pour les os, même fossiles, leur réaction sur l'acide sulfurique concentré et chaud pour donner naissance à de l'anhydride *sulfureux*, capable d'agir sur le fluorure de potassium et de mettre en liberté de l'acide fluorhydrique.

On pourrait arrêter l'anhydride sulfureux par de petits fragments de chaux vive, très récemment calcinés et anhydres, placés dans un tube en U, à la suite du tube à sulfate de cuivre anhydre destiné à retenir l'acide chlorhydrique gazeux.

Mais le meilleur procédé consiste à empêcher la production d'anhydride sulfureux en brûlant d'avance la matière organique par une calcination à l'air à température très modérée.

Cette précaution nous a suffi dans le cas des ossements fossiles ou récents, sans que nous ayons pu constater aucune perte sensible dans ce grillage préalable.

Méthode de H. Offermann[1]. — Le principe de la méthode est encore de dégager le fluor à l'état de fluorure de silicium

1. *Zeitschr. f. analyt. Chemie*, 1896, p. 578.

gazeux, qui est entraîné par un courant d'air sec dans un appareil analogue aux précédents ; il traverse une couche de mercure et aboutit dans un vase contenant environ 150 centimètres cubes d'eau, où il se décompose, suivant l'équation :

$$3SiF^4 + 4H^2O = 2(SiF^4 2HF) + Si(OH)^4.$$

L'acide hydrofluosilicique formé peut être ensuite dosé volumétriquement, comme l'a indiqué autrefois Stolba[1], au moyen d'une solution titrée de potasse, en vertu de la réaction :

$$SiF^4 2HF + 6KOH = 6KF + Si(OH)^4 + 2H^2O.$$

L'ensemble des deux réactions s'exprime par la formule :

$$3SiF^4 + 12KOH = 12KF + 3Si(OH)^4$$

d'après laquelle 1 molécule de fluorure de silicium correspond à 4 molécules de potasse ou 1 atome de fluor à 1 atome de potassium.

Offermann se sert de teinture de cochenille pour indicateur et verse la solution normale de potassse jusqu'à réaction nettement alcaline. 1 centimètre cube de solution normale correspond à $0^{gr},019$ de fluor.

Il convient de s'assurer que tout le fluor a été dégagé, en faisant passer le courant d'air pendant une demi-heure de plus et titrant de nouveau la solution.

Méthode de Henri Lasne[2]. — Comme les précédentes, elle est basée sur le dégagement du fluor à l'état de fluorure de silicium. Celui-ci est recueilli dans une solution de soude caustique. La solution est ensuite portée à l'ébullition, de manière à décomposer le fluosilicate formé en un mélange de fluorure et de silicate, dans lequel le fluor est dosé sous forme de fluorure de calcium après élimination de la silice.

La fiole d'attaque est à fond plat ; elle porte un bouchon avec deux tubes. Le tout ayant été bien desséché, on introduit dans la fiole 50 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré, 10 grammes de sable pur, enfin une quantité de la matière à analyser, telle qu'elle contienne environ 100 milligrammes de

1. *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, 1863, p. 396.
2. *Bulletin de la Soc. chimique* (2e série), L, p. 167.

fluor. L'appareil à absorption, destiné à recueillir le fluorure de silicium, comprend deux flacons-laveurs renfermant : le premier $2^{gr},5$, le second $0^{gr},5$ de soude caustique en solution dans 25 centimètres cubes d'eau.

Le ballon d'attaque est chauffé au bain de sable vers 180-200°, et le fluorure de silicium est balayé par un courant d'air sec.

Après une heure de chauffe, on laisse refroidir en maintenant le courant d'air, on réunit les liquides alcalins des deux flacons dans une fiole jaugée de 125 centimètres cubes, que l'on remplit incomplètement avec les eaux de lavage. On chauffe à l'ébullition pendant un quart d'heure ; on met quelques gouttes d'une solution de phtaléine, puis on fait passer, un courant de gaz carbonique jusqu'à disparition de la teinte rose.

On ajoute enfin du carbonate d'ammonium solide et on chauffe vers 50° pendant une demi-heure, en ajoutant de temps à autre un peu de bicarbonate. On refroidit, on complète à 125 centimètres cubes, on fait passer sur un filtre sec et l'on prélève 100 centimètres cubes de la liqueur claire, représentant les 4/5 de la prise d'essai ; pour compléter, s'il y a lieu, la séparation de la silice, l'auteur conseille d'ajouter, suivant l'exemple de Berzélius, 10 centimètres cubes d'une solution d'oxyde de zinc dans l'ammoniaque (soit environ $0^{gr},30$ d'oxyde de zinc), d'évaporer presque à sec à plusieurs reprises, enfin de filtrer et laver. Les dernières portions de silice se trouvent ainsi éliminées. Il faudra s'assurer que la liqueur claire, portée à l'ébullition, n'est pas troublée par un courant d'acide carbonique, formant du carbonate de zinc qu'il faudrait éliminer par une nouvelle filtration.

La solution est colorée par quelques gouttes de tropéoline OO, puis additionnée d'acide chlorhydrique pur étendu, jusqu'à neutralisation ; il ne faut pas dépasser ce point, si l'on opère dans une fiole de verre, pour éviter l'attaque de cette dernière. On ajoute aussitôt une solution de carbonate de sodium représentant $0^{gr},5$ de sel anhydre. On fait bouillir un quart d'heure et l'on ajoute du chlorure de calcium en léger excès.

Le précipité est recueilli sur un filtre, lavé, séché, incinéré

avec précaution ; on reprend par l'acide acétique étendu et l'on évapore à sec; le résidu est finalement traité par l'eau avec quelques gouttes d'acide acétique. Le fluorure de calcium resté insoluble est reçu sur un filtre, lavé, séché, calciné et pesé. On doit s'assurer de sa pureté en le transformant en sulfate et pesant de nouveau.

Cette méthode est longue et délicate; elle a donné des résultats généralement bons, entre les mains de son auteur, pour des proportions notables de fluor; mais elle réussit difficilement dans le cas où le fluor est en très faible quantité.

Jannasch et *Röttgen*[1] ont employé un procédé analogue, mais sans se préoccuper de faire passer tout le fluor à l'état de fluorure de silicium et en se servant alors d'un appareil entièrement en platine.

Cet appareil est composé d'un ballon de 75 centimètres cubes avec col de 11 centimètres de longueur sur 2 centimètres de diamètre, portant latéralement un tube de 22 centimètres de long, qui aboutit à un entonnoir en platine renversé dans une capsule également en platine, contenant une solution de soude. L'acide fluorhydrique et le fluorure de silicium produits sont entraînés par un mélange d'air et de gaz carbonique, qui sont amenés par deux tubes distincts s'ouvrant l'un en bas, l'autre en haut de l'appareil ; les joints sont fermés avec une dissolution de gutta-percha. L'attaque se fait par l'acide sulfurique vers 150-160°; elle dure de cinq à six heures. L'excès de soude est saturé par un courant d'acide carbonique ; on termine par une précipitation à l'aide de chlorure de calcium suivie, comme d'ordinaire, de calcination modérée, dissolution du carbonate de calcium par l'acide acétique et pesée du fluorure de calcium après nouvelle calcination.

L'emploi d'un appareil en platine aussi difficile à se procurer et qui n'est pas indispensable, lorsqu'on peut dégager le fluor à l'état de fluorure de silicium, semblerait mieux motivé pour l'analyse des fluorures exempts de silice (Voir p. 387).

1. *Zeitschr. f. anorg. Chem.*, IX, p. 267.

Autres méthodes. — *H. Ost* apprécie de faibles quantités de fluor dans les cendres de plantes en les attaquant par le carbonate de sodium, précipitant la silice par le carbonate d'ammonium avec oxyde de zinc, et ensuite, dans la solution presque neutralisée, décomposant le fluorure par le chlorure de calcium. Finalement le mélange de fluorure et de carbonate calciques est attaqué par l'acide sulfurique concentré, dans un creuset de platine, au-dessus duquel est disposée une lame de verre préalablement tarée. On calcule le fluor en comptant que 1 centigramme de fluorure de calcium correspond, pour la lame de verre, à une perte de poids de 8 à 9 milligrammes[1].

SÉPARATION DE L'ACIDE FLUORHYDRIQUE D'AVEC LES AUTRES ACIDES

La transformation de l'acide fluorhydrique en fluorure de silicium volatil (méthodes Frésénius, Lasne ou Carnot) permet la détermination directe de cet acide en présence de beaucoup d'autres (H^2SO^4, H^3PO^4, H^2SIO^3), fixes dans les conditions de l'expérience. Il est nécessaire, dans ce cas, que les substances étudiées soient attaquées par l'acide sulfurique.

Pour les substances résistant à l'action de l'acide sulfurique, on devra désagréger par les carbonates alcalins, précipiter la silice, dans la solution aqueuse, par du carbonate d'ammonium et un courant de gaz carbonique, en s'aidant finalement d'oxyde de zinc (Voir p. 470) ; séparer le fluor sous forme de fluorure de calcium entraînant du carbonate de calcium et peut-être un peu de borate ; calciner avec soin le précipité obtenu, le reprendre par l'acide acétique, qui dissoudra le carbonate et les dernières traces de borate, puis finalement calciner et peser le fluorure de calcium, dont on vérifiera la pureté en le transformant en sulfate.

1. *Deutsche Chem. Ges.*, XXVI, p. 151.

SOUFRE

S = 32

ÉTAT NATUREL

Le soufre e trouve dans la nature à l'état de *soufre natif*, cristallisé en octaèdres du système rhombique ou en masses cristallines, dans des terrains calcaires, marneux ou gypseux, quelquefois accompagné de strontiane sulfatée, de sel gemme, etc. D'autres fois, il est amorphe ou en efflorescences d'un blanc jaunâtre, mêlé avec de la terre dans les solfatares ou auprès des sources sulfureuses.

Il est très répandu sous la forme de *sulfures* métalliques, tels que ceux de fer, de cuivre, de plomb, de zinc, de mercure, etc. ; et à l'état de *sulfates* alcalino-terreux et métalliques : sulfates de calcium, de baryum, de sodium, de fer, de plomb, etc. Les eaux sulfureuses contiennent soit de l'hydrogène sulfuré, soit des sulfures alcalins ou alcalino-terreux.

CARACTÈRES DU SOUFRE LIBRE OU COMBINÉ

Le *soufre libre* peut être caractérisé par différentes réactions simples :

Chauffé à l'abri de l'air ou dans un tube fermé, il fond d'abord (vers 114°) en un liquide jaune brunâtre, puis il distille et donne un dépôt jaune sur les parois froides du tube ; chauffé à l'air, après avoir fondu, il s'enflamme (vers 250°) et brûle avec une flamme bleuâtre, en répandant l'odeur suffocante et facilement reconnaissable de l'anhydride sulfureux.

Par fusion avec du carbonate de sodium, il donne une masse brune, qui, posée sur une lame d'argent et humectée d'eau, produit sur la lame une tache brune ou noire de sulfure.

La même réaction peut d'ailleurs servir à constater la présence du *soufre* dans *tous ses composés*, à la condition d'ajouter du charbon au carbonate de sodium, lorsqu'il s'agit de composés oxygénés. La fusion donne naissance à du sulfure de sodium, dont la solution noircit l'argent ou le papier sensible (à l'acétate de plomb ou à l'oxyde de plomb dissous dans la potasse) ; on peut aussi reconnaître la présence du soufre en faisant agir un acide sur le sulfure alcalin formé par la fusion, et constatant l'odeur ou les réactions principales de l'hydrogène sulfuré.

Pour distinguer le *soufre libre* des *sulfures*, on peut avoir recours au sulfure de carbone rectifié, qui ne dissout que le soufre libre et laisse, par évaporation lente dans une petite capsule, un résidu jaune cristallin.

Il est bon de remarquer que, si le soufre naturel est toujours soluble dans le sulfure de carbone, il n'en est pas toujours de même de celui qui se produit dans les laboratoires et dans l'industrie : La *fleur de soufre*, le soufre *trempé* ou soufre *mou*, refroidi brusquement lorsqu'il était visqueux vers 230°, celui qui provient de la décomposition des *hyposulfites* par les acides ou du *chlorure de soufre* par l'eau sont partiellement ou même totalement insolubles dans le sulfure de carbone. Le soufre en canons laisse lui-même un peu de soufre insoluble.

Pour transformer cette variété de soufre en soufre soluble dans le sulfure de carbone, il faut le maintenir quelque temps à la température de 110-112° et le laisser refroidir lentement.

DOSAGE DU SOUFRE LIBRE DANS SES MINERAIS

Le dosage du soufre libre peut être fait de différentes façons : on effectue quelquefois une simple distillation (A) ; dans certains cas, on le dissout dans le sulfure de carbone et on l'isole par l'évaporation du liquide (B) ; d'autres fois, on

cherche à le transformer en acide sulfurique par voie sèche ou par voie humide, et on fait ensuite le dosage de l'acide sulfurique par un sel de baryum (C).

A. **Distillation.** — On remplit aux deux tiers avec le minerai mélangé et pesé (1 kilogramme environ), une cornue de grès, qu'on place dans un fourneau à dôme (*fig.* 72).

On relie le col de la cornue au moyen d'un lait de kaolin ou

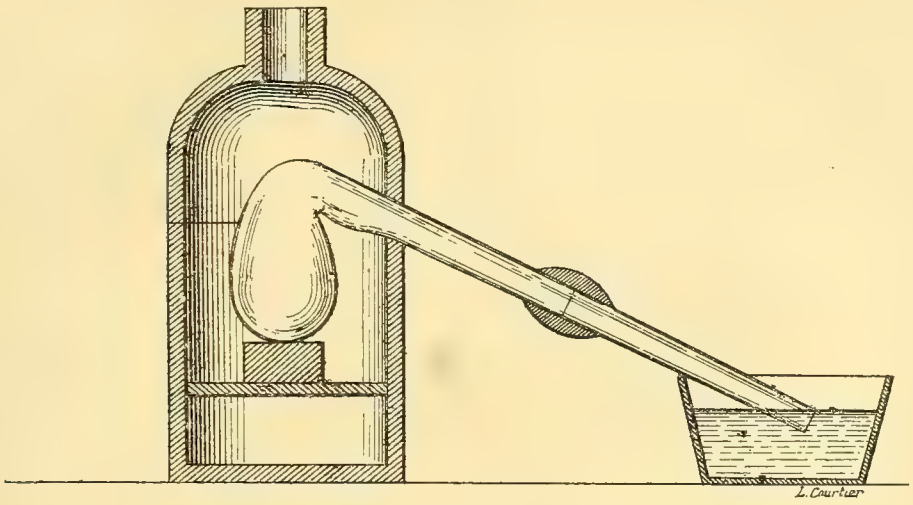

Fig. 72.

d'argile et de bandes de toile avec un tube en porcelaine incliné au moins à 40° et dont l'extrémité opposée est à moitié plongée dans l'eau.

On chauffe peu à peu jusqu'au rouge très vif, que l'on entretient plusieurs heures, d'autant plus longtemps que la cornue est plus grande. On termine en chauffant le tube de porcelaine pour faire couler le soufre qui a pu se condenser. Puis on recueille dans l'eau tout le soufre solidifié, on sèche et on pèse.

Le poids trouvé comparé au poids du minerai mis en œuvre fait connaître le rendement en grand des terres sulfureuses essayées ; c'est l'avantage principal de ce genre d'essai, qui d'ailleurs est assez simple pour être confié à un ouvrier ou à un contremaître, sans que l'on ait encore besoin d'un chimiste.

B. **Dissolution.** — On prend 2 ou 3 grammes de minerai bien

porphyrisé, on met dans un petit ballon ou un petit tube avec 20 ou 30 centimètres de sulfure de carbone (poids spécifique = 1,263; point d'ébullition = 46°,8), on bouche et on agite; la dissolution est rapide. 100 grammes de sulfure de carbone dissolvent 37 grammes de soufre à 15°, 46 grammes à 22°, 100 grammes vers 40°.

On verse sur un petit filtre, que l'on recouvre immédiatement d'une plaque de verre, on remet encore 20 ou 30 centimètres cubes de CS^2, on agite et verse ensuite sur le filtre pour le laver. On fait passer la dissolution dans une petite capsule de porcelaine tarée, on évapore le sulfure de carbone loin de toute flamme, et on pèse le soufre. Il importe, dans toutes ces opérations, de prendre garde à la volatilité et à la facile inflammation des vapeurs de sulfure de carbone.

La perte peut être de 5 à 6 0/0 du soufre contenu dans le minerai. L'essai a l'avantage d'être rapide et de ne pouvoir donner lieu à aucune confusion entre le soufre libre et celui qui peut être combiné, notamment à l'état de gypse, dans la gangue.

C. **Oxydation.** — L'oxydation peut se faire par différents procédés, que nous nous bornerons ici à mentionner, parce qu'on les retrouvera plus loin.

1° Par voie sèche :

α) Fusion avec un mélange de salpêtre et de carbonate de sodium;

β) Combustion dans un courant d'oxygène et transformation ultérieure de l'anhydride sulfureux ;

2° Par voie humide :

γ) Traitement par l'hypobromite de sodium (Delachanal et Mermet);

δ) Traitement par une solution de permanganate de potassium (Cloez et Guignet).

EXAMEN DU SOUFRE BRUT OU RAFFINÉ

I. **Soufre brut.** — 1° La détermination de l'humidité se fait par dessiccation à 100° jusqu'à poids constant;

2° La quantité des matières fixes s'obtient par combustion dans une capsule de porcelaine. On opère sur 10 grammes au moins de soufre pulvérisé et desséché.

Le résidu est attaqué par l'acide chlorhydrique ; on évapore à sec, on reprend par l'eau acidulée et on fait bouillir. La partie insoluble représente la silice, parfois avec de l'argile ; la silice et l'alumine peuvent être déterminées après attaque par le carbonate de sodium. Dans la liqueur chlorhydrique, on pourra précipiter successivement : l'oxyde de fer et l'alumine par l'ammoniaque, la chaux par l'oxalate d'ammonium, la magnésie par le phosphate de sodium.

On cherchera l'acide sulfurique dans une partie de la liqueur mise de côté à cet effet ;

3° Dans le cas assez rare où le soufre contiendrait des sulfures métalliques avec sulfures d'arsenic et d'antimoine, on pourrait s'en apercevoir par fusion et décantation ; car ces sulfures forment alors une matte qui se rassemble au fond ; le soufre décanté est presque pur.

Pour doser l'arsenic, faire bouillir pendant quelques heures, dans l'eau régale, 1 à 2 grammes de soufre. Étendre d'eau, sans qu'il soit besoin d'attendre la dissolution complète du soufre. Ajouter un demi-gramme de fil de clavecin et précipiter par l'ammoniaque le peroxyde de fer, qui entraîne avec lui tout l'arsenic et tout l'antimoine. Le précipité, lavé à l'eau bouillante sur un filtre sans plis, est ensuite mis à digérer avec de l'ammoniaque et du sulfure d'ammonium. On filtre et on acidule par l'acide chlorhydrique. Les sulfures d'arsenic et d'antimoine se trouvent précipités, mélangés à du soufre. On les sépare par les méthodes indiquées plus loin. La simple recherche de l'arsenic ou de l'antimoine pourrait se faire en introduisant dans l'appareil de Marsh le précipité d'oxyde de fer obtenu par l'ammoniaque ;

4° Pour rechercher le sélénium, qui ne s'y trouve qu'en très faible quantité, on devra opérer sur 20 grammes au moins de soufre pulvérisé, que l'on traitera dans un petit ballon, d'abord à froid, puis, vers 80°, par de l'acide azotique fumant.

Une partie du soufre et tout le sélénium s'oxydent. La liqueur est décantée, évaporée presque à sec, reprise par l'eau, puis filtrée.

Après neutralisation par le carbonate de sodium, on acidifie par l'acide chlorhydrique, et l'on précipite le sélénium rouge par un courant d'acide sulfureux. En portant à 100°, le sélénium s'agglomère et devient noir ; il peut être alors recueilli sur filtre taré, lavé, séché et pesé.

5° Enfin le dosage du soufre lui-même se fait en oxydant 1 gramme de matière pulvérisée par un mélange de 5 grammes de carbonate de sodium et 4 grammes d'azotate de potassium, que l'on chauffe lentement et avec précautions dans un creuset de platine, au fond duquel on a placé une petite couche de carbonate de sodium.

La masse reprise par l'eau fournit une liqueur, que l'on sursature d'acide chlorhydrique et dans laquelle on introduit une quantité de chlorure de baryum suffisante pour la précipitation complète de l'acide sulfurique formé :

100 de $BaSO^4$ correspondent à 13,734 de S.

Si, dans l'analyse du résidu fixe, on a retrouvé des sulfates, il faut déduire de la proportion de soufre, trouvée dans l'opération ci-dessus, celle qui correspond à ces sulfates.

II. **Fleur de soufre.** — Il peut y avoir intérêt à déterminer, au moins approximativement, les proportions des deux acides sulfureux et sulfurique qui existent souvent dans la fleur de soufre.

On broie quelques grammes du soufre à examiner avec un peu d'eau dans un mortier de porcelaine, de manière à faire d'abord une pâte molle, qu'on triture de nouveau avec une plus grande quantité d'eau et qu'on jette sur un filtre. Le liquide filtré est divisé en deux parties.

Dans l'une, on transforme l'acide sulfureux ou acide sulfurique par quelques bulles de chlore ou un peu d'eau de chlore ou d'eau bromée, et on précipite par le chlorure de baryum ; le sulfate de baryum recueilli après ébullition permet de calcu-

ler l'acide sulfurique total, soit préexistant, soit formé par oxydation de l'acide sulfureux.

Dans l'autre portion, on détermine l'acide sulfureux en versant peu à peu une solution titrée d'iode en présence d'empois d'amidon jusqu'à coloration bleue; mais il faut compter qu'une certaine quantité d'acide sulfureux a dû être oxydée, dans le cours de l'opération, au contact de l'eau et de l'air. On n'a donc qu'une approximation sur la proportion d'acide sulfureux et la quantité correspondante d'acide sulfurique à déduire du premier dosage.

ACIDE SULFHYDRIQUE

$H^2S = 34$

S	= 94,12
H^2	= 5,88
	100,00

PROPRIÉTÉS

L'acide sulfhydrique est un gaz incolore, d'une odeur fétide, caractéristique; sa densité par rapport à l'air est 1,191; 1 litre de gaz pèse donc $1^{gr},540$. L'eau à 0° dissout 4,37 volumes de gaz et 23 volumes à 15°3. Cette solution présente une réaction acide et se décompose lentement en absorbant l'oxygène et fournissant un dépôt de soufre blanc. L'acide sulfureux y produit beaucoup plus rapidement un dépôt de soufre avec formation d'acide pentathionique :

$$5H^2S + 5SO^2 = 5S + 4H^2O + H^2S^5O^6.$$

L'acide azotique produit également un dépôt de soufre; il en est de même des oxydants, chlore, brome et iode.

L'acide sulfhydrique brûle dans un excès d'air avec une flamme bleue, en produisant de la vapeur d'eau et de l'anhydride sulfureux à odeur suffocante. Lorsque la combustion se fait dans une éprouvette étroite, elle est accompagnée d'un dépôt de soufre.

Ce gaz est absorbé par la potasse, le bioxyde de manganèse, le bioxyde de plomb; il précipite un grand nombre de

solutions métalliques en produisant un dépôt de sulfures de couleurs caractéristiques. Il jaunit une toile humide imprégnée de sel de cadmium ; il noircit le papier à l'acétate de plomb et l'argent métallique en présence de l'air. Il peut être séparé de l'anhydride carbonique en l'absorbant par du sulfate de cuivre séché à 150° ou mieux par de la pierre ponce imprégnée d'une solution de sulfate de cuivre et séchée à 100°.

La chaleur et l'étincelle électrique le dissocient en soufre et hydrogène.

CARACTÈRES DES SULFURES MÉTALLIQUES

Les sulfures métalliques sont généralement insolubles dans l'eau ; les sulfures des métaux alcalins se dissolvent facilement : ceux de calcium et magnésium, très peu solubles dans l'eau, s'y décomposent par contact prolongé (plus rapidement à chaud), et donnent des hydrates de chaux et de magnésie et des sulfhydrates de sulfures dissous (Pelouze) :

$$2CaS + 2H^2O = Ca(OH)^2 + CaS,H^2S.$$

Sulfures solubles. — Les sulfures en dissolution donnent par l'action de l'acide chlorhydrique un dégagement d'hydrogène sulfuré, facilement reconnaissable à son odeur et à son action sur les sels de plomb ou d'argent, avec lesquels il forme des sulfures noirs. Un papier trempé dans l'acétate de plomb, puis soumis à des vapeurs d'ammoniaque, ou bien humecté d'une dissolution d'hydrate de plomb dans la potasse noircit et se couvre d'une pellicule brillante au contact de vapeurs sulfhydriques.

On peut distinguer les trois sortes de sulfures alcalins aux caractères suivants :

Les *monosulfures* M^2S, mis au contact du chlorure de plomb $PbCl^2$, donnent du sulfure noir, sans dégagement d'hydrogène sulfuré :

$$M^2S + PbCl^2 = 2MCl + PbS.$$

Les *sulfhydrates de sulfures*, dans les mêmes conditions, donnent un dégagement d'hydrogène sulfuré :

$$M^2S.H^2S + PbCl^2 = 2MCl + PbS + H^2S.$$

Les monosulfures sont entièrement précipités par un excès de sel de manganèse. Les sulfhydrates de sulfures donnent un précipité; mais la liqueur renferme H^2S libre, qui ne réagit pas sur le sel de manganèse en excès.

Lorsqu'on les chauffe en tubes scellés avec du carbonate de plomb, les sulfhydrates de sulfures donnent seuls de l'acide carbonique libre en même temps que du sulfure de plomb :

$$Na^2S,H^2S + 2PbCO^3 = 2PbS + Na^2CO^3 + H^2O + CO^2.$$

Enfin les sulfhydrates de sulfures noircissent immédiatement une feuille d'argent bien décapée, tandis qu'elle n'est altérée que lentement dans une solution de monosulfure.

Les *polysulfures*, sous l'action d'un acide, ne donnent pas seulement un dégagement d'acide sulfhydrique, comme les précédents, mais aussi un *dépôt de soufre* blanc très divisé :

$$M^2S^n + PbCl^2 = 2MCl + PbS + S^{n-1}.$$

Le nitro-prussiate de sodium dissous, versé dans une solution de sulfure alcalin, donne une coloration d'un bleu foncé caractéristique en liqueur concentrée, pourpre en solution étendue, un peu différente pour les sulfhydrates de sulfures. On décèle ainsi de simples traces de sulfures. Dans une dissolution tenant de l'acide sulfhydrique seulement et pas de sulfures, le nitroprussiate ne donne pas de coloration, ce qui permet de reconnaître dans une eau l'existence de sulfures ou de l'acide sulfhydrique libre (Béchamp).

Sulfures insolubles. — *Acide chlorhydrique.* — Parmi les sulfures insolubles dans l'eau, quelques-uns sont décomposés par l'acide chlorhydrique étendu avec dégagement d'hydrogène sulfuré, facile à reconnaître à son odeur et à son action sur le papier à l'acétate de plomb (FeS, MnS, ZnS).

D'autres, en assez grand nombre, sont attaqués par l'acide chlorhydrique concentré et chaud (Sb, Sn, Bi, Pb, Cd).

D'autres enfin résistent à cet acide ; mais ils sont décomposés et dégagent de l'hydrogène sulfuré, quand leur poudre est chauffée dans l'acide chlorhydrique avec de la poudre de fer ou de zinc, ou avec des morceaux de zinc au contact de mer-

cure; le zinc amalgamé n'est plus attaquable, mais il facilite la décomposition des sulfures (Casamajor). Les sulfures d'arsenic et de molybdène résistent seuls à cette action (Kobell).

Acide azotique. — L'acide azotique étendu et froid décompose un certain nombre de sulfures avec formation d'azotates et mise en liberté du soufre; plus concentré et chaud, il forme en général des sulfates et un dépôt de soufre. Très peu de sulfures (Au, Pt, Hg) résistent à l'acide azotique; tous sont dissous par l'eau régale chaude, avec ou sans formation de soufre libre; on peut constater dans la liqueur la présence d'acide sulfurique.

Chaleur. — Sous l'action de la chaleur seule, quelques sulfures sont volatilisés en tout ou en partie (As, Sb, Hg).

Ceux qui sont riches en soufre le laissent distiller en partie (FeS^2, SnS^2, CuS).

Air. — S'il y a admission d'air, comme dans un tube ouvert, ou quand on chauffe sur le charbon avec le chalumeau, il y a combustion du soufre et dégagement d'anhydride sulfureux, dont l'odeur suffocante est facile à distinguer et qui rougit un papier de tournesol mouillé.

Alcalis. — Si l'on fond un sulfure avec du carbonate de sodium ou avec de la potasse, il y a formation de sulfure alcalin; la matière fondue étant humectée d'eau et placée sur une lame d'argent ou sur un papier à l'acétate de plomb, produit une tache noire ou brune, suivant la proportion de soufre.

Il faut d'ailleurs ajouter que le même caractère se retrouve avec un sulfate, si la fusion a eu lieu à la flamme réductive et sur le charbon. Si l'on craint que le charbon lui-même renferme des sulfates, on fond la matière mêlée avec son poids d'acide tartrique sur une feuille de platine.

En chauffant un sulfure avec du *nitre* ou du *chlorate de potassium*, on produit du sulfate de potassium, et on peut constater après reprise par l'eau la présence du sulfate.

Soumis au rouge à l'action de la *vapeur d'eau*, tous les sulfures sont décomposés et donnent, avec de l'hydrogène sulfuré, des oxydes métalliques (Fe^3O^4, ZnO, Sb^2O^3, CuO) ou des métaux isolés (Ag).

Chlore. — Le *chlore sec* les transforme au rouge en chlorures métalliques, fixes ou volatils, avec dégagement de chlorure de soufre SCl^2. Si celui-ci arrive au contact de l'eau, il se décompose suivant la formule :

$$2SCl^2 + 2H^2O = S^2O^2 + 4HCl;$$

L'acide hyposulfureux lui-même, formé dans cette réaction, est converti par le chlore dans l'eau en acide sulfurique.

Le *chlore en présence de l'eau* tend à transformer les sulfures en chlorures avec production d'acide sulfurique ; la transformation se fait mieux encore en présence de la *potasse* à chaud ; l'action oxydante est très énergique, et le soufre passe en totalité à l'état de sulfate alcalin, si la nature et l'état physique du sulfure ne s'opposent pas à l'action du chlore. C'est ce qui arrive avec les pyrites de fer et de cuivre, qui déterminent un simple dégagement d'oxygène par suite de l'action du chlore sur l'eau.

DOSAGE DU SOUFRE DANS LES SULFURES MÉTALLIQUES

On peut doser pondéralement le soufre des sulfures en le transformant, suivant les cas, soit en un sulfure défini que l'on pèse, soit en un sulfate ou en acide sulfurique, que l'on précipite ensuite à l'état de sulfate de baryum.

La seconde méthode s'applique, sous des formes diverses, à la plupart des sulfures : la première convient spécialement aux sulfures solubles ou facilement décomposables par les acides non oxydants.

Le dosage peut avoir lieu sous les différentes formes de :

Sulfure d'argent....	Ag^2S	dont 100 correspondent à	12,903	de soufre
— d'arsenic...	As^2S^3	—	39,024	—
— de plomb...	PbS	—	13,389	—
Sulfate de baryum .	$BaSO^4$	—	13,734	—

A. — Sulfures solubles ou facilement attaquables

1° Dosage par précipitation. — Les sulfures solubles dans l'eau, s'ils ne contiennent pas de polysulfures, peuvent être, après dissolution, précipités par une *dissolution ammoniacale*

de nitrate ou de chlorure d'*argent;* le précipité de sulfure d'argent (Ag^2S), qui en résulte, est recueilli, lavé et pesé sur filtre taré.

Ce mode de dosage convient soit pour une dissolution d'hydrogène sulfuré, soit pour un monosulfure alcalin ou un sulfhydrate de sulfure.

On peut opérer de la même manière avec une solution d'*oxyde de plomb dans la potasse*, en recueillant et pesant le sulfure de plomb (PbS).

On peut aussi décomposer les mêmes sulfures par l'acide chlorhydrique dans un petit ballon, en faisant rendre le *gaz sulfhydrique* dégagé dans la dissolution ammoniacale d'argent ou la dissolution potassique de plomb.

Cette méthode peut être étendue aux sulfures insolubles dans l'eau, mais attaquables facilement par l'acide chlorhydrique. On opérera d'abord à froid, puis en chauffant peu à peu jusqu'à ébullition, afin de faire passer tout l'hydrogène sulfuré dans la solution d'argent ou de plomb; celle-ci est contenue dans un flacon ou mieux encore dans deux flacons ou dans deux tubes à boules, placés à la suite l'un de l'autre afin d'éviter toute perte. En général, le second vase sera à peine coloré par les traces d'hydrogène sulfuré, qui auront traversé le premier sans être arrêtées.

Le dosage du soufre se fait ainsi sur différents produits plus ou moins sulfurés, tels que : mattes ferreuses provenant des usines à plomb ou à cuivre, laitiers de hauts-fourneaux, fontes, etc. Avec ces dernières substances, on peut craindre que le précipité soit mêlé de substances étrangères, notamment de composés phosphorés ou carbonés (comme l'acétylure d'argent). On évite la précipitation du composé phosphoré en employant une solution d'argent légèrement azotique ou, mieux, une solution ammoniacale de cadmium ou encore une solution acétique de zinc, dans lesquelles l'hydrogène phosphoré ne donne aucun précipité; les sulfures de cadmium et de zinc formés peuvent être appréciés ensuite par une solution titrée d'iode (Voir au chapitre de l'analyse des fontes).

L'attaque par l'acide chlorhydrique fournit aussi le moyen d'examiner les *polysulfures;* l'hydrogène sulfuré dégagé correspond au soufre du monosulfure ou du sulfhydrate de sulfure; l'excès de soufre du polysulfure s'isole pendant l'attaque et se dépose dans la liqueur :

$$MS^n + 2HCl = MCl^2 + H^2S + S^{n-1}.$$

On le reçoit sur un filtre taré, séché à 100°, on le lave et on le pèse sur le filtre, après dessiccation assez prolongée vers 75 à 80° et pendant quelques instants à 100°. S'il est mêlé de substances étrangères, on le transforme en sulfate par le permanganate de potassium ou par l'hypobromite de sodium, et on le dose à l'état de sulfate de baryum.

Les solutions d'argent et de plomb, dont il a été question plus haut, peuvent être remplacées par une solution légèrement alcaline d'*arsénite de sodium*, dans laquelle on verse la dissolution de monosulfure ou de sulfhydrate de sulfure, ou dans laquelle on fait arriver l'hydrogène sulfuré provenant de l'attaque du sulfure par l'acide chlorhydrique.

Il doit y avoir une quantité plus que suffisante d'arsénite et en même temps un excès d'alcali, de façon qu'il ne se produise aucune précipitation, mais une simple coloration en jaune de la liqueur. Lorsque tout l'hydrogène sulfuré a été dégagé et recueilli dans la solution alcaline, on fait passer celle-ci dans un verre et on l'acidifie par l'acide chlorhydrique; il y a décomposition du sulfoarsénite de sodium et dépôt de trisulfure d'arsenic (As^2S^3). On reçoit celui-ci sur un filtre taré, on le lave avec soin, puis on le sèche à 100° et on le pèse sur le filtre; on sèche et pèse de nouveau, jusqu'à ce que le poids, devenu constant, indique qu'il ne reste plus d'eau dans le sulfure.

2° Dosage par pesée directe de l'hydrogène sulfuré. — On peut aussi doser l'hydrogène sulfuré dégagé en l'absorbant dans des tubes en U avec pierre ponce imbibée de sulfate de cuivre que l'on pèse avant et après l'opération (Frésénius); la pierre ponce en fragments gros comme des pois est placée dans une capsule de porcelaine, arrosée d'une solution concentrée

et chaude de sulfate de cuivre (30 à 35 grammes); on dessèche en remuant constamment, on maintient ensuite à l'étuve entre 150° et 160° pendant quatre heures environ et on introduit dans des tubes en U. On peut compter que $0^{gr},1$ d'hydrogène sulfuré est absorbé par 14 grammes de cette ponce; moins desséchée, elle absorberait moins; chauffée jusqu'à déshydratation du sulfate de cuivre, elle donnerait lieu à décomposition de l'hydrogène sulfuré et production d'acide sulfureux. Il est indispensable de retenir toute l'humidité des gaz par un ou deux tubes à chlorure de calcium desséché, placés en avant des tubes à sulfate de cuivre, ceux-ci doivent eux-mêmes contenir un peu de chlorure de calcium du côté de la sortie, pour retenir l'eau dégagée par l'action de l'hydrogène sulfuré sur le sulfate de cuivre.

3° Dosage par oxydation. — Une autre méthode de dosage de l'hydrogène sulfuré dégagé consiste à le transformer en acide sulfurique en le faisant passer à travers de l'eau bromée ou dans une solution alcaline oxydante, comme l'hypobromite de sodium, le manganate de potassium en solution alcaline, ou l'eau oxygénée étendue d'ammoniaque. L'acide sulfurique est alors dosé, comme il a été dit plus haut.

B. **Sulfures plus ou moins difficilement attaquables par les acides.** — On cherche à oxyder le soufre le plus complètement possible, soit par voie humide, soit par voie sèche, de façon à le transformer en acide sulfurique ou en sulfate soluble, qu'on dose ensuite sous la forme de sulfate de baryum.

Par voie humide. — On emploie le plus souvent l'*eau régale*, parfois l'*acide azotique fumant*, ou le *chlorate de potassium* avec *acide chlorhydrique*, ou encore le *brome* ou l'*acide hypochloreux*. En présence de certains métaux ou de certaines bases, comme le plomb, la baryte, la chaux, qui formeraient des sulfates insolubles ou peu solubles dans une solution acide, on a recours à l'emploi de *solutions alcalines avec oxydants*, comme le *chlore*, le *brome*, le *permanganate*.

Par voie sèche. — On peut se servir du *chlore gazeux* et décomposer les chlorures par l'eau; ou bien on fait l'oxydation

par fusion avec le *nitre* ou le *chlorate de potassium*. On termine toujours par la précipitation et la pesée à l'état de sulfate de baryum, à moins que l'on n'ait recours à un procédé volumétrique.

I. — Oxydation en liqueur acide

Eau régale. — Exemples : Pyrite de fer, pyrite de cuivre, pyrite arsénicale et blende avec plus ou moins de gangue pierreuse.

On prend de $0^{gr},5$ à 2 grammes de la matière bien porphyrisée, suivant sa teneur présumée en soufre.

On la place dans un ballon un peu grand avec un peu d'eau, de manière à l'humecter seulement ; puis on y verse de l'eau régale composée de 3 parties d'acide azotique ($d = 1,40$ environ) et 1 partie d'acide chlorhydrique fumant.

Il se fait, en général, une réaction assez vive ; lorsqu'elle ne se produit pas ou lorsqu'elle vient à se calmer, on chauffe doucement au bain-marie et on entretient l'ébullition pendant une dizaine de minutes. Si l'attaque paraît alors incomplète, on remet de l'eau régale et on chauffe de nouveau pendant dix ou quinze minutes.

On examine alors : 1° s'il y a attaque complète, tout le soufre ayant disparu et s'étant dissous à l'état d'acide sulfurique ; 2° s'il reste du soufre libre en pellicules non fondues ; 3° si le soufre est à l'état de globules fondus.

1° Dans le premier cas, on cherche à doser tout le soufre sous la forme de sulfate de baryum.

Il convient pour cela d'expulser l'acide azotique, ce qu'on fait en ajoutant un excès d'acide chlorhydrique et évaporant à sec. Après avoir maintenu le résidu quelque temps à 100°, on remet un peu d'acide chlorhydrique, on chauffe et on observe s'il se dégage encore des vapeurs rutilantes, ce qui obligerait à évaporer de nouveau jusqu'à sec.

Lorsqu'il n'y a plus que des vapeurs chlorhydriques, on a éliminé tout l'acide azotique ; d'autre part, l'évaporation à sec a eu pour effet de rendre insoluble la silice qui pouvait prove-

nir de l'attaque des silicates par les acides. On remet quelques gouttes d'acide chlorhydrique et ensuite une centaine de centimètres cubes d'eau ; on chauffe quelque temps à 100° et on filtre. On recommence une ou deux fois avec quelques gouttes du même acide et de l'eau qu'on fait passer sur le même filtre, afin de bien laver le résidu et de réunir dans la solution tout l'acide sulfurique et tous les métaux dissous.

Dans la solution faiblement chlorhydrique, on verse du chlorure de baryum un peu étendu, on agite, on fait bouillir et on s'assure qu'il y a assez de réactif, en voyant si le liquide devenu clair se trouble par l'addition de nouvelles gouttes de chlorure de baryum ; on évite d'en mettre un excès notable. On chauffe alors pendant quelques minutes à 100°, on laisse reposer pendant au moins un quart d'heure et on décante sur un filtre ; on reprend le précipité par quelques gouttes de HCl et ensuite par de l'eau bouillante, on agite, on fait passer sur le filtre ; on lave encore dans le ballon et sur le filtre avec de l'eau bouillante ; enfin, on sèche, calcine et pèse $BaSO^4$.

2° S'il reste des *pellicules* de soufre sur le filtre avec les gangues, on sèche, sépare le mieux possible du filtre, écrase s'il y a lieu et attaque de nouveau en chauffant avec l'eau régale ou avec l'acide chlorhydrique et 1 à 2 grammes de chlorate de potassium, on laisse au bain-marie longtemps, on réunit la deuxième liqueur à la première et on dose en une seule fois tout le soufre sous la forme de $BaSO^4$.

3° Si, pendant l'attaque, la réaction très vive a mis en liberté du soufre en globules fondus, ces globules solidifiés restent sur le filtre avec la gangue inattaquée, que nous supposerons quartzeuse ; on les enlève avec de petites pinces et on les pèse. On les écrase, afin de voir si elles ne renferment pas du sulfure inattaqué, que le soufre aurait protégé. Dans ce cas, il faudrait reprendre ce résidu par de l'eau régale et chauffer doucement, jusqu'à ce que toute la substance métallique ait disparu. Après la première ou la seconde attaque, s'il ne reste insoluble que du quartz avec des grains de soufre, on en prend le poids après dessiccation dans une petite capsule de porce-

laine ; on chauffe pour brûler le soufre et on pèse de nouveau, pour avoir, par différence, le poids du soufre libre. On dose, d'autre part, le soufre oxydé à l'état de sulfate de baryum, comme dans le cas précédent. Le dosage est alors plus long et moins sûr. On préfère souvent recommencer l'essai sur une autre portion de minerai très finement porphyrisée, en modérant l'attaque par l'eau régale.

Lorsque les sulfures contiennent une proportion notable d'*antimoine* ou d'*étain*, on attaque comme précédemment, mais en employant de l'eau régale beaucoup plus chlorhydrique ; puis, avant d'étendre d'eau, on ajoute 1 gramme d'*acide tartrique*, qui maintient les chlorures en dissolution. Malheureusement le sulfate de baryum risque alors de retenir du tartrate de baryum ; il faut donc en faire la purification et, pour cela, chauffer au rouge sombre en atmosphère oxydante, puis reprendre par l'eau régale bouillante.

Si l'on employait trop (plusieurs grammes) d'acide tartrique, il y aurait à craindre que la calcination réduisît le sulfate et formât du sulfure de baryum, sur lequel l'acide chlorhyrique produirait une décomposition ; il faudrait alors régénérer le sulfate par l'addition de quelques gouttes d'acide sulfurique et l'ébullition avec de l'eau.

Acide nitrique. — L'eau régale peut être remplacée, dans certains cas, par l'*acide azotique fumant*, rouge, exempt d'acide sulfurique, que l'on fait agir sur le sulfure en poudre fine dans un flacon un peu grand, fermé à l'émeri. Quand la première réaction, ordinairement très vive, est terminée, on agite pour compléter l'attaque ; on attend que les vapeurs soient condensées, puis on ouvre le flacon et on chauffe doucement. On cherche à dissoudre entièrement le soufre, en ajoutant, s'il le faut, un peu de chlorate de potassium et d'acide chlorhydrique. Puis on évapore doucement pour détruire ou chasser l'acide azotique ; on étend d'eau et on filtre, afin de pouvoir précipiter ensuite par le chlorure de baryum.

Chlorate de potassium. — On se sert quelquefois de *chlorate de potassium* en poudre, avec lequel on mèle le sulfure métal-

lique en poudre très fine; le tout étant dans un ballon, on y verse peu à peu de l'*acide chlorhydrique* et on laisse agir à froid, en fermant le ballon avec une petite capsule de porcelaine ; on chauffe ainsi au bain-marie et, lorsque le chlore a été dégagé, on examine s'il reste ou s'il ne reste pas de soufre non dissous. On continue de même.

On emploie aussi l'*acide azotique*, de densité = 1,36, qu'on chauffe avec la poudre de sulfure dans une grande capsule de porcelaine sur un bain-marie ; on y met par petites quantités à la fois du *chlorate de potassium*.

Brome. — On a également recommandé l'emploi de *brome* ou d'*eau bromée*, à froid, puis à une douce chaleur pour la transformation des sulfures produits par voie humide. L'action du brome peut d'ailleurs être combinée à celle de tous les oxydants indiqués ci-dessus.

Acide hypochloreux — Acide hypochlorique. — On prépare l'acide hypochloreux par l'action à froid d'un courant de chlore sur de l'oxyde de mercure précipité, bien lavé et chauffé à 250°, puis mélangé avec de la pierre ponce en fragments. Il se fait HgO, $HgCl^2$ et Cl^2O, qu'on reçoit au bout d'un tube de 1 mètre de long, entouré d'eau, dans un flacon d'eau distillée[1].

On peut aussi distiller $HClO$ en chauffant un lait de carbonate de calcium, que l'on a soumis à un courant de chlore jusqu'à saturation :

$$CaCO^3 + H^2O + 4Cl = 2HClO + CO^2 + CaCl^2.$$

L'acide hypochlorique s'obtient en chauffant au bain-marie, dans un tube de verre avec tube de dégagement, un mélange de chlorate de potassium (150 grammes) et d'acide oxalique (600 grammes).

Ces acides dissolvent complètement la pyrite et les autres sulfures métalliques phorphyrisés. Ils ont l'avantage d'agir rapidement, même sur le soufre libre. On peut chauffer sans addition d'acide chlorhydrique ; mais il est préférable de verser quelques gouttes de HCl et de chauffer ensuite pour dégager l'acide hypochloreux (*H. Sainte-Claire Deville*).

1. A. Ditte, *Analyse qualitative*, 1879 ; p. 16 et 181.

II. — Oxydation en liqueur alcaline

L'oxydation du soufre dans une liqueur acide donne lieu à des difficultés, lorsque la matière renferme des oxydes, comme CaO, BaO, PbO, qui, après oxydation du soufre, formeraient des sulfates insolubles. On examine d'abord si l'on peut s'en débarrasser préalablement, soit par des lavages prolongés (gypse), soit par l'action de l'acide chlorhydrique très étendu ou de l'acide acétique (carbonates); mais plusieurs minerais sulfurés peuvent être un peu attaqués par les acides, même par l'acide acétique étendu. Dans ce cas, on doit recourir à la méthode d'oxydation en liqueur alcaline.

Cette méthode peut être appliquée, soit directement, soit après une attaque préliminaire pour désagréger le minerai (*Rivot*, *Beudant* et *Daguin*[1]).

1° *Potasse et chlore. Emploi direct.* — On fait digérer plusieurs heures à une température de 80° la matière porphyrisée dans une dissolution de potasse concentrée (35 à 40 grammes pour 500 centimètres cubes d'eau), puis on fait passer un courant de *chlore* un peu rapide, jusqu'à transformation totale du sulfure. La liqueur doit contenir encore de l'alcali en excès, quand on arrête le courant de chlore. On lave par décantation et filtration la matière non dissoute; puis on décompose les liqueurs par addition d'acide chlorhydrique et on chasse le chlore par la chaleur. Enfin, dans la liqueur acide, on précipite le sulfate de baryum à la manière ordinaire.

Ce procédé est applicable à la galène ou à la blende en l'absence d'une quantité notable de pyrite ou de quartz (voir l'observation ci-dessous). Il s'applique également aux sulfures d'arsenic ou d'antimoine et aux sulfures alcalins en dissolution.

2° *Emploi de la potasse et du chlore, précédé de l'attaque par l'eau régale.* — Cette méthode est nécessaire pour certains sulfures (pyrites de fer et de cuivre, sulfo-arséniures,...), avec lesquels l'attaque par la potasse et le chlore seul s'arrête très rapidement, de même qu'en présence de quartz, et ne donne plus

1. *Comptes Rendus*, 1835; Docimasie de Rivot, 1861.

qu'un dégagement d'oxygène. Ces sulfures paraissent décomposer les combinaisons oxygénées du chlore sans s'oxyder eux-mêmes. On réussit alors l'attaque de la façon suivante.

La matière est traitée dans une fiole par un peu d'eau régale *azotique*. Quand tout paraît désagrégé, on étend d'une petite quantité d'eau et on ajoute 20 à 30 grammes de potasse; on chauffe pour dissoudre le soufre libre et on fait passer le chlore. On achève comme dans le cas précédent.

Ce procédé s'applique au cuivre pyriteux, à la pyrite de fer, aux arsénio-sulfures et antimonio-sulfures de cuivre, de nickel, de cobalt, etc.

Le minerai ne doit contenir ni plomb, ni calcaire, qui, par l'action de l'eau régale, donneraient des sulfates insolubles. S'il y avait peu de sulfate de plomb, il se dissoudrait dans la potasse; mais, en général, il faut avoir recours à l'artifice suivant.

2° *bis. Emploi de la potasse et du chlore précédé de l'eau régale et aidé de l'action du carbonate de sodium.* — Toutes les fois que l'action de l'eau régale produit des sulfates peu solubles, il faut saturer les acides par la potasse pure, ajouter encore 20 à 25 grammes de potasse et environ 20 grammes de carbonate de sodium. On fait bouillir plusieurs heures pour transformer les sulfates de calcium, baryum ou strontium en carbonates; alors seulement, on fait passer le courant de chlore.

La liqueur alcaline contient tout l'acide sulfurique. On lave par décantation, ou même, pour plus de sûreté, on fait les lavages par décantation à 100°, en ajoutant chaque fois un peu de carbonate de sodium et faisant bouillir plusieurs heures, afin de décomposer bien complètement tous les sulfates insolubles.

En présence de cette masse d'alcalis, la purification du sulfate de baryum doit être faite avec beaucoup de soin; elle est très longue. On risque d'avoir dans le précipité de la silice, provenant de l'attaque des silicates ou des parois des vases par les alcalis; il faut l'éliminer par l'action de l'acide fluor-

hydrique et de l'acide sulfurique. Pour ces différents motifs, l'attaque à l'eau régale est bien préférable, quand elle est possible.

OXYDATION PAR VOIE SÈCHE

1° *Combustion par l'oxygène pur ou par l'air.* — On a conseillé la *combustion du soufre* des pyrites ou du minerai de soufre par l'*oxygène* dans un tube à analyse, en retenant l'anhydride sulfureux dans un tube à boules contenant de la potasse, puis en transformant SO^2 en H^2SO^4 par une solution d'iode, de chlore ou de brome ajoutée en excès et dosant H^2SO^4. Malheureusement, par cette méthode, l'oxydation n'est pas toujours complète, et il faut aussi doser le soufre restant dans le résidu du grillage.

2° L'action oxydante est plus complète, surtout dans le cas des sulfures volatils, au moyen de *l'oxyde de mercure* mêlé au carbonate de sodium (J. Russell)[1]. L'opération s'effectue dans un tube à combustion, d'environ 40 centimètres de longueur, fermé à un bout. On introduit de 2 à 3 grammes de bioxyde de mercure pur, puis la matière mêlée à du carbonate de sodium et à du bioxyde de mercure par parties égales. On achève enfin de remplir avec du carbonate de sodium mélangé à de l'oxyde mercurique. Le tube est fermé par un bouchon portant un tube à dégagement, qui aboutit dans un verre contenant de l'eau pour condenser les vapeurs de mercure. Le mélange est chauffé fortement en allant d'avant en arrière. L'opération dure vingt minutes environ.

Le contenu du tube est repris par l'eau ; une faible addition de bichlorure de mercure permet la précipitation du soufre combiné au sodium. On sature d'acide chlorhydrique, on oxyde par le chlorate de potassium le sulfure de mercure produit, on précipite enfin par le chlorure de baryum. D'après Russell, les résultats sont très satisfaisants.

3° L'*emploi du chlore* par la voie sèche peut, dans certains

1. Colson, *Soc. ch.*, XXXII, p. 115.
2. *Journ. f. prakt. Chem.*, LXIV, p. 250.

cas, donner de bons résultats et simplifier l'analyse des sulfures métalliques complexes (Berzélius, Rose, Rivot, Frésénius).

Le sulfure en poudre fine est introduit (avec précaution pour n'en pas laisser sur les parois du tube) dans une ampoule de verre entre un tube droit et un tube coudé (*fig.* 73). On fait passer un courant lent de chlore en même temps que l'on chauffe doucement l'ampoule ; on fait arriver les produits dans de l'eau pure (ou tenant de l'acide tartrique, s'il y a de l'antimoine dans le sulfure). Il se forme du chlorure de soufre SCl^2 et d'autres chlorures volatils, tandis que certains autres sont fixes

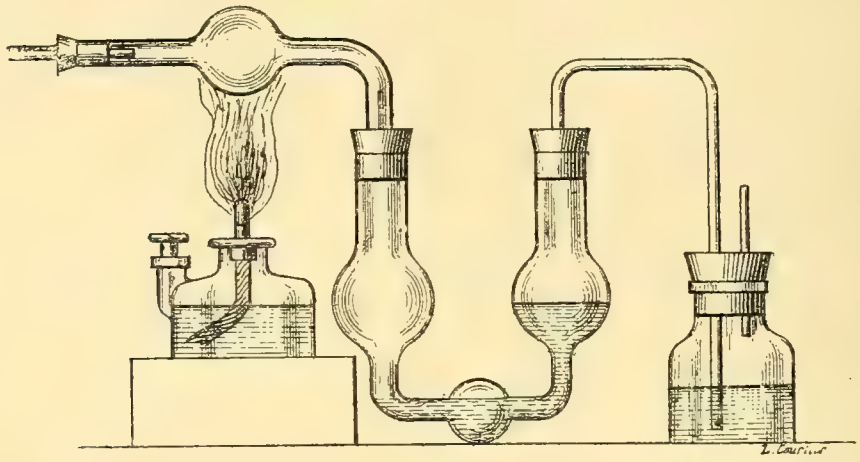

Fig. 73.

et restent dans l'ampoule. Le chlorure de soufre au contact de l'eau se décompose en acide chlorhydrique et acide pentathionique. L'acide pentathionique lui-même est transformé en acide sulfurique dans l'eau chargée de chlore.

L'opération est délicate, mais peut rendre plus facile la suite de l'analyse, à cause de la séparation des chlorures fixes et volatils.

4° *Emploi du nitre.* — On peut déterminer l'oxydation des sulfures métalliques par fusion avec du nitre et du carbonate de potassium ou de sodium ; mais ce procédé présente des inconvénients assez graves.

On mélange bien 1 partie de sulfure porphyrisé avec 3 parties de carbonate de sodium et 3 ou 4 parties de nitre ; on verse dans un creuset d'argent, où l'on a fait fondre 3 parties de potasse et

qu'on a ensuite laissé refroidir ; pour les sulfures qui perdent du soufre facilement par la chaleur, en emploie 4 parties de carbonate de sodium, 8 parties de nitre et 24 parties de chlorure de sodium pur (Frésénius). On chauffe lentement, jusqu'à fusion complète ; puis on laisse refroidir et on traite par l'eau ; on lave longtemps le résidu à l'eau bouillante, on peut y rechercher les bases ou les carbonates insolubles, tandis qu'on traite la dissolution par l'acide chlorhydrique et par $BaCl^2$; on lave, on purifie, comme nous l'avons vu, en présence des alcalis ; on calcine et on pèse le sulfate de baryum[1].

La fusion au creuset d'argent expose à quelques pertes par projections ; il faut de l'habitude pour la bien conduire.

S'il y a des gangues quartzeuses ou silicatées, elles sont attaquées, et il faut, à plusieurs reprises, évaporer et redissoudre avec de l'acide chlorhydrique, pour éliminer la silice et l'acide azotique.

Les gangues sulfatées ($BaSO^4$ et $CaSO^4$) sont décomposées par le carbonate alcalin ; leur acide sulfurique passe avec celui provenant des sulfures dans la dissolution alcaline. On ne peut donc pas, dans ce cas, déterminer exactement le soufre des sulfures.

Enfin la présence du plomb ou de l'antimoine empêche également l'emploi de ce procédé.

Dans ces derniers cas, notamment en présence de la silice, il faut préférer les méthodes de voie humide.

5° Le *chlorate de potassium* est quelquefois employé au lieu du nitre ; mais il donne souvent des résultats incomplets et peut produire des explosions (Frésénius). — H. Rose a recommandé l'emploi d'un mélange de 1 partie de chlorate et 6 ou 8 de carbonate.

6° E. Smith a proposé une méthode générale d'attaque des sulfures métalliques, basée sur l'*électrolyse* de leur mélange avec de la potasse fondue.

La méthode a donné de bons résultats avec la blende, la

1. Frésénius recommande ce procédé comme donnant un dosage de S plus fort (de 1/00) que l'eau régale (*S. Ch.*, XXXV, p. 400).

galène, le cinabre, l'argyrose, la chalcosine, la molybdénite, l'orpiment, la stibine, la stannine, la panabase, la marcassite et la pyrite magnétique ; elle ne réussit avec la pyrite cubique qu'en présence d'un poids égal d'oxyde de cuivre et avec un courant d'intensité triple.

On met 20 grammes de potasse caustique dans un creuset de nickel de 3 centimètres de haut et de 3 centimètres et demi de diamètre ; on le place dans un anneau de cuivre mis en rapport avec le pôle négatif de la source électrique. Un gros fil de platine susceptible d'être relié au pôle positif est disposé dans l'axe du creuset.

La potasse étant d'abord déshydratée et fondue à une douce chaleur, on projette dans le creuset le sulfure en poudre, en faisant passer dans la masse un courant de 1,5 ampère.

Pour éviter les projections, le creuset doit être recouvert d'une plaque de verre perforée.

Après vingt minutes, la masse refroidie est reprise par 200 centimètres cubes d'eau chaude. On filtre pour éliminer les oxydes métalliques ; la solution, acidifiée par l'acide chlorhydrique est précipitée par le chlorure de baryum après ébullition. On dose sous forme de sulfate de baryum.

Avec certains sulfures ayant tendance à s'agglomérer, il faut, pendant l'attaque, intervertir souvent le sens du courant à l'aide d'un commutateur.

Dosage du soufre dans les pyrites de fer

Dans l'industrie, pour déterminer rapidement la valeur d'une pyrite d'après la proportion approximative de soufre qu'elle contient, on emploie souvent le procédé de Pelouze, ou bien celuide Kolb, qui évite quelques chances d'erreurs du premier.

A. — Procédé de pelouze

Le procédé de Pelouze consiste à attaquer la pyrite par fusion avec du chlorate de potassium et du carbonate de sodium et à faire ensuite la dissolution du produit et l'essai

alcalimétrique de la solution alcaline. Pendant la fusion oxydante, le soufre de la pyrite passe à l'état d'acide sulfurique, qui décompose une quantité correspondante de carbonate de sodium pour former du sulfate. La diminution de titre constatée plus tard sur le carbonate permet de calculer la proportion d'acide sulfurique formé ou de soufre contenu dans la pyrite.

On prend 1 gramme de pyrite bien porphyrisée et 5 grammes (exactement pesés) de carbonate de sodium pur et bien sec; à défaut de réactif très pur, il faudrait faire un essai alcalimétrique spécial sur 5 grammes du réactif que l'on emploie.

On mélange avec 7 grammes (environ) de chlorate de potassium et 5 grammes (environ) de chlorure de sodium fondu ou très bien desséché, destiné à empêcher les projections.

Le mélange des quatre substances étant fait avec soin, on le chauffe peu à peu et seulement jusqu'au rouge sombre dans une cuiller en fer ; après huit ou dix minutes de calcination, on laisse refroidir et on reprend par de l'eau presque bouillante, qu'on enlève ensuite au moyen d'une pipette, pour la verser sur un filtre ; on recommence cinq ou six fois le lavage à l'eau chaude ; on termine en faisant bouillir le résidu avec de l'eau dans la cuiller et décantant sur le filtre à deux reprises.

Enfin on fait l'essai alcalimétrique du liquide filtré, en se servant d'acide sulfurique titré à l'avance comparativement avec le carbonate de sodium.

Le titrage de l'acide sulfurique est fait, de manière que 50 centimètres cubes de cet acide saturent exactement 5 grammes de carbonate de sodium pur et sec; dès lors 1 centimètre cube de la liqueur titrée renfermera : $0{,}10 \times \frac{S}{Na^2CO^3} =$ $0^{gr}{,}03019$ de soufre ou correspondra à 3,019 0/0 de soufre.

La liqueur alcaline provenant du traitement de 1 gramme de pyrite par le mélange salin, contenant 5 grammes de carbonate de sodium, n'exigera plus, pour être saturée exactement, 50 centimètres cubes de l'acide titré, mais seulement n centimètres cubes ; l'acide sulfurique fourni par la pyrite cor-

respondra donc à la différence $50 - n$, et, par conséquent, la quantité de soufre trouvée sera :

$$q = 0^{gr},03019\ (50 - n)$$

la teneur en centièmes s'écrit :

$$T = 3,019\ (50 - n).$$

Les essais se font rapidement, en une demi-heure à trois quarts d'heure ; ils peuvent donner des résultats exacts à 1 ou 1,5 0/0 près ; mais il y a souvent des irrégularités et des pertes de soufre, comme l'ont montré quelques chimistes et surtout J. Kolb, en sorte que la teneur trouvée est presque toujours trop faible.

L'arsenic passant à l'état d'arséniate de sodium et parfois la silice ou les silicates décomposant un peu de carbonate de sodium à température élevée tendent à produire une erreur de sens contraire.

Quant aux sulfates, qui peuvent être contenus dans la pyrite, ils se transforment en sulfates alcalins, aussi bien que les sulfures, au détriment du carbonate de sodium.

La présence de sulfate de baryum ou de calcium et de même celle de sulfure de plomb pourraient donc induire en erreur sur la proportion de soufre utilisable dans les pyrites.

B. — Procédé de J. Kolb[1]

J. Kolb a proposé de remédier aux principaux défauts de la méthode de Pelouze en modifiant le mode d'attaque de la pyrite. Son procédé peut, d'ailleurs, s'appliquer non seulement aux pyrites crues, mais aussi aux pyrites grillées, ne renfermant plus qu'une petite quantité de soufre, mais à la condition d'opérer sur une quantité de matière beaucoup plus grande.

Il est fondé sur la substitution de l'oxyde de cuivre (CuO) en poudre très fine aux sels alcalins oxydants, pour opérer la transformation des sulfures en sulfates, le dosage se terminant d'ailleurs de même par un essai alcalimétrique.

Le minerai cru (1 gramme) ou grillé (10 grammes), réduit

1. *Annales de Pharmacie et de Chimie*, 4e série, X, p. 401 ; — *Zeitschrift f. anal. Chim.*, IX, p. 407.

en poudre très fine, est mélangé intimement avec 5 grammes exactement pesés de carbonate de sodium et 50 grammes environ de bioxyde de cuivre. Le mélange est placé dans une capsule de platine ou un vase plat en fer ou en cuivre, et chauffé au rouge *naissant ;* on renouvelle souvent les surfaces, en remuant la matière avec une baguette de verre ou une tige de métal.

L'oxyde de cuivre agit comme oxydant sur la pyrite et se transforme en sulfure, qui lui-même s'oxyde au contact de l'air et du sel alcalin et passe à l'état de sulfate au-dessous du rouge sombre.

L'oxydation est terminée en dix ou quinze minutes. On lessive bien à l'eau bouillante, on filtre et on détermine par l'acide sulfurique titré la quantité de carbonate de sodium restante. Par différence avec le titre primitif (qu'on peut fixer directement sur 5 grammes de carbonate dissous, en employant le même acide titré), on a la quantité transformée en sulfate et, par suite, on calcule la teneur en soufre, comme dans le procédé de Pelouze.

L'emploi de l'oxyde de cuivre en quantité relativement très grande permet d'opérer sans fusion proprement dite, à une température assez basse pour éviter l'action du carbonate de sodium sur le sulfate de baryum et sur le quartz ou les silicates qui peuvent exister dans la pyrite. Mais le gypse, qui est facilement décomposable par le carbonate de sodium, produirait, comme dans le procédé de Pelouze, le même effet qu'une quantité correspondante de sulfure. L'arsenic, en se transformant en arséniate, agirait aussi à la façon du soufre, comme dans le procédé précédent.

COMBINAISONS OXYGÉNÉES DU SOUFRE

Les combinaisons oxygénées du soufre sont fort nombreuses. Nous citerons : le sesquioxyde de soufre S^2O^3, l'anhydride sulfureux ou sulfuryle SO^2, l'anhydride sulfurique SO^3, l'anhydride persulfurique S^2O^7 et les acides :

Hydrosulfureux	$H^2S^2O^4$
Hyposulfureux (ou thiosulfurique)	$H^2S^2O^3$
Sulfureux	H^2SO^3
Hyposulfurique (ou dithionique)	$H^2S^2O^6$
Sulfurique	H^2SO^4
Disulfurique (ou sulfurique fumant)	$H^2S^2O^7$
Trithionique	$H^2S^3O^6$
Tétrathionique	$H^2S^4O^6$
Pentathionique	$H^2S^5O^6$

ACIDE HYDROSULFUREUX

$$H^2S^2O^4 \left\{ \begin{array}{l} S^2 = 49,23 \\ O^2 = 49,23 \\ H^2 = 1,54 \\ \hline 100,00 \end{array} \right.$$

Il n'est pas connu à l'état libre ; on prépare l'hydrosulfite de sodium en faisant agir des copeaux de zinc sur une dissolution de bisulfite de sodium (voir page 11 de ce volume).

Propriétés. — C'est un composé très avide d'oxygène, un décolorant énergique. Il réduit énergiquement l'indigo bleu, qu'il transforme en indigo blanc ; le permanganate de potassium et le tournesol sont également décolorés à froid par ce réactif.

L'hydrosulfite de sodium ne se conserve que peu de temps ; il se transforme en hyposulfite à l'abri de l'air.

Par fixation d'oxygène, il donne du bisulfite :

$$Na^2S^2O^4 + H^2O + O = 2NaHSO^3.$$

Dosage. — On peut le doser soit en déterminant son pouvoir réducteur par rapport à une solution oxydante titrée, soit en

le transformant, par le chlore et la potasse, en acide sulfurique, que l'on précipite par le chlorure de baryum :

$$Na^2S^2O^4 + 2NaOH + 2H^2O + 6Cl = 2Na^2SO^4 + 6HCl.$$

ACIDE HYPOSULFUREUX OU THIOSULFURIQUE

$H^2S^2O^3$	S^2	= 56.14
	O^3	= 42,10
	H^2	= 1,76
		100,00

Cet acide, comme le précédent, n'a pu être étudié à l'état libre ; car sa solution se décompose rapidement en soufre et acide sulfureux.

Il forme des hyposulfites neutres répondant à la formule $M^2S^2O^3$.

Décomposition par la chaleur. — Les hyposulfites des métaux alcalins et alcalino-terreux, l'hyposulfite de plomb et quelques autres ne se décomposent qu'à une température dépassant 100° et même atteignant 400° pour les hyposulfites alcalins. Ceux d'argent et de mercure sont décomposés au-dessous de 100° et noircissent en se changeant en sulfures et acide sulfurique :

$$Ag^2S^2O^3 = Ag^2S + SO^3.$$

Solubilité. — Les hyposulfites de baryum, de strontium, de plomb, etc., sont très peu solubles et stables ; ceux de mercure et d'argent sont peu solubles, mais instables. Les hyposulfites alcalins, solubles dans l'eau, dissolvent le chlorure, le bromure et l'iodure d'argent.

Oxydation. — Les hyposulfites alcalins neutres n'absorbent pas l'oxygène de l'air ; mais, en présence d'alcalis libres, ils se transforment peu à peu en sulfates.

Les réactifs oxydants, acide azotique, eau régale, chlore, brome, les transforment en sulfates :

$$Na^2S^2O^3 + 8Cl + 5H^2O = Na^2SO^4 + SO^4H^2 + 8HCl,$$

mais l'iode donne un iodure et un tétrathionate :

$$2Na^2S^2O^3 + 2I = 2NaI + Na^2S^4O^6.$$

Caractères distinctifs. — Les *acides* non oxydants, comme l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique, même très étendus, ne tardent pas à produire un trouble blanc, dû à une mise en liberté de soufre, tandis qu'il se développe une odeur prononcée d'anhydride sulfureux. En présence de zinc, on observe un dégagement d'hydrogène sulfuré à odeur caractéristique.

L'*azotate d'argent* fournit un précipité blanc d'hyposulfite d'argent, soluble dans un excès d'hyposulfite, noircissant lentement à froid, rapidement à chaud, par formation de sulfure d'argent.

L'*azotate de baryum* donne un précipité blanc, soluble dans un excès d'eau, décomposable par l'acide chlorhydrique avec dégagement d'anhydride sulfureux.

Le *chlorure mercurique* donne un hyposulfite blanc, stable à froid en présence d'un excès de réactif, noircissant à chaud.

Le *perchlorure de fer* en faible quantité développe une coloration violette, qui disparait rapidement à froid par suite de la réduction de l'hyposulfite ferrique en sel ferreux incolore.

DOSAGE

Méthode pondérale. — Le dosage pondéral s'effectue en transformant l'acide hyposulfureux en acide sulfurique à l'aide d'un oxydant, et déterminant la proportion de ce dernier acide par précipitation à l'état de sulfate de baryum.

L'oxydation peut être réalisée, soit par le chlore en présence de la potasse (la transformation est rapide surtout vers 70 à 80° et devient complète dans tous les cas), soit par le permanganate employé en excès et additionné de carbonate de sodium (Péan de Saint-Gilles).

Finalement on sursature d'acide chlorhydrique, on chauffe doucement et on précipite par le chlorure de baryum.

Le sulfate de baryum, recueilli, lavé et calciné, est souvent impur par suite de la présence d'une certaine quantité de sulfate de potassium ; il faudra donc le purifier.

1 de $BaSO^4$ correspond à 0,2058 de S^2O^2 ou 0,2433 de $H^2S^2O^3$.

Pour l'étude des hyposulfites insolubles ou peu solubles, il faut les transformer en sels solubles par ébullition avec 10 parties de carbonate de sodium. On lave par décantation, puis sur un filtre. La liqueur contient alors la totalité de l'acide hyposulfureux en dissolution, et l'on retombe dans le cas des hyposulfites solubles.

Méthode volumétrique. — La méthode volumétrique, basée sur l'emploi d'une liqueur titrée d'iode, est exposée plus loin, page 462.

ANHYDRIDE SULFUREUX SO^2

ACIDE SULFUREUX H^2SO^3

SO^2	$S = 50$	H^2SO^3	$S = 39,03$		
	$O^2 = 50$		$O^3 = 58,53$	$SO^2 =$	78,05
			$H^2 = 2,44$	$H^2O =$	21,95
			100,00		100,00

Propriétés. — L'anhydride sulfureux est un gaz incolore, d'une odeur pénétrante ; il provoque la toux; sa densité est 2,264 ; l'eau en dissout 80 fois son volume à 0° et 50 fois son volume à 15°. Il peut être liquéfié sous la pression ordinaire en le refroidissant aux environs de — 10°, ou sous une pression d'environ 3 atmosphères à la température ordinaire.

L'acide sulfureux H^2SO^3 peut fournir deux sortes de sels : les sulfites neutres M^2SO^3 et les sulfites acides ou bisulfites $MHSO^3$.

Action de la chaleur. — Les sulfites alcalins, chauffés modérément à l'air, donnent des sulfates ou des mélanges de sulfates et d'oxydes. A l'abri de l'air, les sulfites alcalino-terreux se transforment, par la chaleur, en sulfates et sulfures ; les sulfites des bases peu énergiques fournissent, dans ces conditions, de l'anhydride sulfureux et un oxyde.

Solubilité. — Les sulfites alcalins sont solubles dans l'eau ; mais les dissolutions absorbent l'oxygène et se transforment en sulfates ; ce sont des réducteurs très énergiques ; ils agissent sur les chromates, les manganates et permanganates, le bichlorure de mercure, l'iodure d'amidon, etc.

Les sulfites de calcium, baryum, strontium et plomb, sont peu solubles dans l'eau, mais solubles dans un excès d'acide sulfureux.

Réactions caractéristiques. — Les sulfites solubles sont assez bien caractérisés par la formation, en présence d'un sel de baryum, d'un précipité blanc, soluble à froid dans l'acide chlorhydrique ou l'acide azotique étendu, mais se transformant à chaud sous l'influence de l'acide azotique en un précipité persistant de sulfate de baryum.

Ils sont décomposés par les acides non oxydants (HCl, H^2SO^4), concentrés ou étendus, avec dégagement d'anhydride sulfureux à odeur caractéristique, sans dépôt de soufre (ce qui les distingue des hyposulfites) et à la température ordinaire (ce qui les différencie des hyposulfates).

Les acides oxydants agissent de même à froid ou s'ils sont très étendus ; mais, à chaud et concentrés, ils transforment les sulfites en sulfates. L'action de l'acide azotique ou de l'eau régale est d'autant plus complète que les acides sont plus concentrés et plus près du point d'ébullition.

Le chlore opère rapidement la même transformation dans les solutions d'acide sulfureux ou de sulfites, surtout si l'on rend la liqueur alcaline. Le brome agit de même.

L'iode transforme aussi l'acide sulfureux en acide sulfurique ou les sulfites en sulfates :

$$SO^2 + 2I + 2H^2O = H^2SO^4 + 2HI.$$

Mais, pour cette réaction, il convient que la solution soit étendue (renfermant moins de 4 0/0 de SO^2). En solution concentrée, la transformation se ferait mal et pourrait même se produire en sens inverse, l'acide sulfurique et l'acide iodhydrique se décomposant mutuellement pour donner de l'iode et de l'acide sulfureux.

DOSAGE

1° **Méthode pondérale.** — Ce dosage s'opère en transformant l'acide sulfureux en acide sulfurique, qu'on précipite à l'état de sulfate de baryum. Avec les sulfites alcalins solubles, on

peut employer le chlore seul ou le chlore avec la potasse, ou le permanganate en solution alcaline ; on se sert rarement de l'acide azotique ou de l'eau régale, et alors il faut verser le réactif bouillant dans la solution chauffée à l'avance, pour éviter une perte d'acide sulfureux.

En présence de sels de baryum, strontium ou plomb, qui formeraient des sulfates insolubles en liqueur acide, il faut employer les oxydants alcalins et faire bouillir avec du carbonate de sodium pour décomposer le précipité qui aurait pu se former. On décante la liqueur, on lave pour isoler le dépôt de carbonate, puis on acidifie par l'acide chlorhydrique, on chauffe pour détruire le chlorate et on précipite par le chlorure de baryum ; on lave, purifie, calcine et pèse le sulfate de baryum :

1 de $BaSO^4$ correspond à 0,2744 de SO^2.

2° **Méthode volumétrique.** — L'emploi d'une solution titrée d'iode permet le dosage volumétrique très rapide et très exact de l'acide sulfureux et des sulfites. Nous le décrirons plus loin, page 460.

ACIDE DITHIONIQUE OU HYPOSULFURIQUE

$$H^2S^2O^6 \left\{ \begin{array}{l} S^2 = 39,51 \\ O^6 = 59,26 \\ H^2 = 1,23 \\ \hline 100,00 \end{array} \right.$$

On l'obtient à l'état de sel manganeux par l'action du gaz sulfureux sur le bioxyde de manganèse en suspension dans l'eau, ou à l'état de sel alcalin en versant une solution faible d'iode (dissous dans KI) dans une dissolution de bisulfite.

La solution d'acide dithionique concentrée dans le vide est un liquide inodore, attaquant le zinc avec dégagement d'hydrogène. Sous l'influence de la chaleur, cette solution, même étendue, se décompose en anhydride sulfureux et acide sulfurique. La réduction de l'acide dithionique par le zinc donne de l'acide sulfureux.

Dithionates. — Les dithionates ne se rencontrent que rare-

ment dans les laboratoires, comme produits de réactions spéciales. Leur formule générale est $M^2S^2O^6$; on ne connaît pas de dithionates acides. Ils sont tous solubles dans l'eau.

La chaleur les décompose, parfois avant que la température atteigne 100° (par exemple pour les sels de baryum et de calcium), en sulfate et anhydride sulfureux sans séparation de soufre.

Caractères distinctifs. — Les acides non oxydants (chlorhydrique ou sulfurique) étendus et froids, ne donnent pas d'action immédiate. Concentrés et à l'ébullition, ils dégagent de l'anhydride sulfureux; si l'on a employé l'acide chlorhydrique, il sera facile de constater l'acide sulfurique formé par le précipité que donne une solution de chlorure de baryum.

A l'ébullition, le permanganate est réduit par les dithionates.

DOSAGE

On oxyde par le chlore en présence de la potasse et l'on dose sous forme de sulfate de baryum :

1 de $BaSO^4$ correspond à 0,3092 de S^2O^5 ou à 0,348 de $H^2S^2O^6$,

Le permanganate de potassium, employé en excès et additionné de carbonate de sodium, peut être utilisé comme oxydant à la place du chlore.

ACIDE SULFURIQUE

H^2SO^4	S = 32.65		SO^3 =	81,63
	O^4 65,31		H^2O =	18,37
	H^2 = 2,04			
	100,00			100,00

État naturel. — L'acide sulfurique existe libre dans la nature, au voisinage des volcans. Le Pasambo ou Rio Vinagre, torrent des Cordillières, en entraîne une quantité, qu'on estime à plus de 40.000 kilogrammes par jour (Boussingault, De Rivero). Les eaux de la mer, à Santorin, contiennent de l'acide sulfurique libre (Lauderer), qui dissout l'oxyde de cuivre du doublage des navires.

Il est souvent produit par l'altération des pyrites sous l'influence de l'air et de l'eau; c'est ainsi que se forment les

eaux vitrioliques des mines de houille et d'autres mines, contenant des pyrites de fer. Certaines sources minérales en renferment des proportions parfois notables. Par exemple, l'eau de Dieulefit, dans la Drôme, en contient $0^{gr},250$ par litre (*Carnot et Goutal*).

Propriétés. — C'est un liquide incolore, inodore, de consistance oléagineuse ; sa densité est 1,843 à 15°. Il entre en ébullition à 338° ; sa composition correspond alors à la formule $H^2SO^4 + 1/12\ H^2O$, c'est-à-dire qu'il contient 1,53 0/0 d'eau de plus que l'acide pur H^2SO^4.

Pour opérer le mélange d'eau et d'acide sulfurique, il faut agir avec précaution : verser l'acide dans l'eau sous forme d'un filet mince et mélanger constamment avec l'agitateur en verre tenu de l'autre main, pour éviter une trop brusque élévation de température, qui pourrait causer des projections et des accidents.

Le soufre, le phosphore, le carbone réduisent l'acide sulfurique. Le sélénium et le tellure se dissolvent dans l'acide sulfurique et sont précipités par une suffisante quantité d'eau ; à chaud, il se forme des acides sélénieux et tellureux, avec dégagement d'anhydride sulfureux.

Les *métaux* qui décomposent l'eau à froid, le fer, le zinc, etc. traités par l'acide sulfurique étendu, produisent un dégagement d'hydrogène ; il y a formation de soufre libre et d'acide sulfhydrique avec l'acide concentré. L'argent, le cuivre et le mercure réduisent à chaud l'acide concentré. L'or et le platine n'ont aucune action.

SULFATES

L'acide sulfurique est un acide bibasique ; il donne naissance à deux séries de sels : les sels neutres et les sels basiques, représentés par les formules M^2SO^4 et $MHSO^4$.

On connaît aussi des sulfates basiques, provenant, en général, de la décomposition des sulfates neutres par la chaleur et quelquefois par l'eau ; on trouve dans la nature quelques sous-sulfates se rapportant à la formule $3M^2O.SO^3$ ou M^6SO^6.

Action de la chaleur. — On a souvent à tirer parti, dans les analyses, de la résistance plus ou moins grande des sulfates à la chaleur.

Les *sulfates de potassium*, *de sodium*, *de baryum*, *de strontium*, résistent bien au rouge vif; mais, à la chaleur blanche obtenue avec le bec Bunsen alimenté par un soufflet ou avec l'appareil Schlœsing, il y a volatilisation très sensible.

Le *sulfate de calcium* résiste au rouge vif; celui de *magnésium* commence à se décomposer au rouge cerise ; au rouge blanc, l'acide sulfurique disparaît et il ne reste que de la chaux ou de la magnésie sans perte sensible (Boussingault).

Les *sulfates de zinc*, *nickel*, *cobalt*, *cuivre* peuvent être maintenus plusieurs heures au rouge sombre sans se décomposer.

Le *sulfate de manganèse* peut supporter le rouge sombre. Le sulfate de *protoxyde de fer* se décompose partiellement à cette température au contact de l'air; il y a dégagement d'acide sulfurique et d'acide sulfureux, et il reste du peroxyde de fer avec plus ou moins de sulfate basique de peroxyde de fer. Il faudrait maintenir très longtemps au rouge vif pour chasser entièrement l'acide sulfurique. Le *sulfate d'aluminium* se conduit à peu près de même.

Cependant les expériences de Baubigny ont montré que les sulfates de peroxyde de fer et d'aluminium sont stables à la température de 440° (ébullition du soufre) et qu'ils peuvent être chauffés, dans un appareil conservant cette température, pendant plusieurs heures, sans cesser de garder la composition des sulfates neutres. On peut donc, pour ces sulfates, éliminer tout excès d'acide sulfurique et peser les sulfates neutres [1].

Les *sulfates acides* les plus intéressants sont les bisulfates des métaux alcalins et celui d'ammonium. Chauffés au-dessous du rouge sombre, les sulfates de potassium et de sodium perdent leur eau de combinaison et se transforment en *anhydro-sulfates* que l'on désigne souvent aussi sous le nom de *bisulfates fondus :*

$$2KHSO^4 = K^2S^2O^7 + H^2O.$$

1. *C. R.*, 10 décembre 1883 ; — Rousseau, *Encyclopédie chimique*, p. 390.

Chauffés plus fort, ces composés laissent dégager de l'anhydride sulfurique au rouge ; mais ils ne sont décomposés entièrement et ramenés à l'état de sulfates neutres qu'au rouge très vif, au bout de plusieurs heures.

Le bisulfate d'ammonium dégage de l'acide sulfurique au rouge sombre ; il est entièrement décomposé au rouge vif.

Chauffés avec du charbon, les sulfates des métaux alcalins et alcalino-terreux donnent des sulfures, les sulfates terreux des oxydes, les sulfates métalliques des produits variés (Gay-Lussac). Ils sont également réduits par l'hydrogène au rouge.

Action de l'eau. — Les plus insolubles dans l'eau parmi les sulfates sont celui de baryum et celui de plomb.

Le *sulfate de baryum* exige, pour se dissoudre, 400.000 parties d'eau froide. La solubilité est augmentée par la présence d'acides ; on a trouvé que 1 partie de $BaSO^4$ se dissout dans 16.000 parties d'acide azotique à 4,5 0/0 ($d = 1.032$) et dans 500 parties du même acide plus concentré ($d = 1.167$). A l'ébullition, 1 partie de $BaSO^4$ est dissoute dans 5.000 parties d'acide chlorhydrique étendu ($d = 1,02$) et seulement dans 40.000 parties d'acide acétique ($d = 1,02$). L'acide sulfurique concentré le dissout en proportion notable ; mais il est précipité de nouveau, lorsqu'on étend de beaucoup d'eau.

La solubilité est très sensiblement augmentée par la présence de certains sels : azotate d'ammonium, citrates alcalins, chlorure de magnésium, acide métaphosphorique, etc. Le sulfate de baryum est considéré comme insoluble dans l'ammoniaque, même en solution concentrée et bouillante.

Le *sulfate de plomb* se dissout dans 23.000 parties d'eau pure et froide. Il se dissout davantage en présence d'acide chlorhydrique et dans l'acide azotique, surtout à chaud et d'autant plus que ces acides sont plus concentrés. Il est, au contraire, plus insoluble dans l'eau contenant un peu d'acide sulfurique libre (1 partie de $PbSO^4$ pour 36.500 parties d'eau acidulée) ; l'acide sulfurique concentré en dissout un peu, mais l'addition d'eau le fait précipiter. L'insolubilité est à peu près complète, s'il y a addition d'alcool.

Le sulfate de plomb est bien soluble dans l'eau en présence de sels ammoniacaux, notamment l'azotate, l'acétate, le tartrate, surtout si l'on ajoute de l'ammoniaque en excès avec les deux derniers. Il est, de même, soluble dans l'hyposulfite de sodium un peu concentré à froid et dans les lessives chaudes de potasse ou de soude.

Le *sulfate de strontium* est beaucoup moins insoluble dans l'eau que celui de baryum ; il se dissout dans 6.900 parties d'eau froide et 9.650 parties environ d'eau bouillante, dans 11 à 12.000 parties d'eau acidifiée par l'acide sulfurique, ou dans 7.850 parties d'acide acétique froid à 15,6 0/0 ; la solubilité augmente beaucoup dans l'eau froide contenant de l'acide chlorhydrique (1 partie dans 474 parties d'acide chlorhydrique à 8,5 0/0) ou de l'acide azotique (1 partie dans 432 parties d'acide azotique à 4,8 0/0)[1]. Il est presque insoluble dans le sulfate d'ammonium en solution bouillante. Il l'est également dans l'alcool un peu concentré.

Le *sulfate de calcium* est soluble dans 430 parties d'eau à la température ordinaire et dans 480 parties d'eau à 100°. La solubilité est accrue par la présence d'acide azotique, d'acide chlorhydrique, de sel ammoniac, de sel marin, de sulfate d'ammonium, de sulfate de sodium, d'hyposulfite de sodium. Il est à peu près insoluble dans l'alcool à 90 centièmes.

Les autres sulfates neutres sont nettement solubles dans l'eau.

Les sulfates basiques de certains métaux sont insolubles dans l'eau, mais ils se dissolvent dans les acides sulfurique ou chlorhydrique.

Les sulfates ferreux et ferriques sont beaucoup moins solubles dans l'acide sulfurique que dans l'eau et forment avec lui une masse blanche insoluble de sulfates anhydres.

Action des carbonates alcalins. — Les sulfates insolubles dans l'eau sont décomposés par voie humide ou par voie sèche par les carbonates alcalins employés en excès.

1. Ces données numériques résultent des expériences de R. Frésénius.

Ils sont transformés en carbonates insolubles et sulfates alcalins par ébullition très prolongée avec 8 ou 10 fois leur poids de carbonate de sodium ou de potassium. Si la proportion de ces sels est moindre, la transformation se fait encore pendant l'ébullition ; mais une réaction inverse se produit partiellement pendant le refroidissement et les lavages. On évite, d'ailleurs, d'employer un grand excès de carbonate alcalin, parce que certains carbonates métalliques y sont un peu solubles (celui de plomb par exemple). La transformation en carbonate est plus difficile pour le sulfate de baryum que pour celui de calcium et nécessite, d'après H. Rose, une seconde ébullition avec le carbonate alcalin.

Par voie sèche, la transformation peut être complète avec 4 ou 5 parties de carbonate de sodium pour 1 partie de sulfate ; mais il est nécessaire alors de reprendre par une solution chaude contenant encore 4 ou 5 parties de carbonate, ou bien de décanter sur un filtre la solution bouillante et de laver le résidu avec de l'eau contenant de l'ammoniaque et du carbonate d'ammonium ; si l'on reprenait le résidu par l'eau pure, on risquerait de laisser reformer un peu de sulfate insoluble.

RECHERCHE DES SULFATES

Voie humide. — Les sulfates solubles ayant été traités par l'eau, on acidifie la solution par l'acide chlorhydrique en léger excès et on ajoute un peu de chlorure de baryum dissous ; il se fait un précipité blanc, fin et lourd, de sulfate de baryum. Il faut éviter les solutions acides concentrées, parce que le chlorure ou l'azotate de baryum y est peu soluble et pourrait former un dépôt blanc ; le cas échéant, on remarquerait que son aspect est différent de celui du sulfate de baryum et qu'il se dissout dans l'eau. Dans des liqueurs très étendues, le dépôt de sulfate de baryum ne se fait que très lentement ; on le favorise en chauffant.

Si la matière est insoluble dans l'eau, il faut porphyriser, puis traiter par une solution concentrée de carbonate de potassium pur et laisser pendant plusieurs heures à une tem-

pérature voisine de l'ébullition. On sépare alors le dépôt insoluble par filtration et, dans la liqueur acidifiée par l'acide chlorhydrique, on verse du chlorure de baryum, comme dans le cas précédent.

Voie sèche. — Les sulfates de baryum, de plomb ou de strontium, très peu solubles dans l'eau, peuvent être désagrégés par fusion avec un carbonate alcalin. Il se forme des carbonates de baryum ou de strontium ou de l'oxyde de plomb insolubles, tandis que l'acide sulfurique peut être dissous par l'eau à l'état de sulfate de sodium, facile à caractériser par voie humide.

Un sulfate insoluble chauffé avec du carbonate de sodium sur le charbon, à la flamme réductrice du chalumeau, donne du sulfure de sodium, qui tache en noir une lame d'argent mouillée, et dégage une odeur d'hydrogène sulfuré caractéristique sous l'action d'un acide étendu. On évitera de confondre ces deux dernières réactions avec celles à peu près semblables, que fournissent le sélénium et le tellure dans les mêmes conditions.

DOSAGE DE L'ACIDE SULFURIQUE

Acide libre seul. — Lorsque l'acide est seul ou mélangé avec de l'eau, la proportion en peut être déterminée par les méthodes ordinaires :

1° Au moyen d'un densimètre, qui permet de trouver dans les tables la proportion d'acide monohydraté ou la proportion d'acide anhydre qu'il contient (voir table des densités page 447);

2° Au moyen d'une liqueur alcaline titrée en présence d'un indicateur, comme le tournesol, en suivant les procédés acidimétriques (t. I, p. 804);

3° Par évaporation après combinaison avec un excès de litharge ; l'augmentation de poids, dans les conditions déjà indiquées pour l'acide azotique, fait connaître le poids de l'acide sulfurique anhydre qui a formé du sulfate de plomb ;

4° Plus souvent, on a recours à la précipitation par le chlo-

Densités à + 15°	H^2SO^4 °/₀	SO^3 °/₀	Densités à + 15°	H^2SO^4 °/₀	SO^3 °/₀
1,8426	100	81,63	1,398	50	40,81
1,842	99	80,81	1,3886	49	40,00
1,8406	98	80,00	1,379	48	39,18
1,840	97	79,18	1,370	47	38,36
1,8384	96	78,36	1,361	46	37,55
1,8376	95	77,55	1,351	45	36,73
1,8356	94	76,73	1,342	44	35,82
1,834	93	75,91	1,333	43	35,10
1,831	92	75,10	1,324	42	34,28
1,827	91	74,28	1,315	41	33,47
1,822	90	73,47	1,306	40	32,65
1,816	89	72,65	1,2976	39	31,83
1,809	88	71,83	1,289	38	31,02
1,802	87	71,02	1,281	37	30,20
1,794	86	70,10	1,272	36	29,38
1,786	85	69,38	1,264	35	28,57
1,777	84	68,57	1,256	34	27,75
1,767	83	67,75	1,2476	33	26,94
1,756	82	66,94	1,239	32	26,12
1,745	81	66,12	1,231	31	25,30
1,734	80	65,30	1,223	30	24,49
1,722	79	64,48	1,215	29	23,67
1,710	78	63,67	1,2066	28	22,85
1,698	77	62,85	1,198	27	22,03
1,686	76	62,04	1,190	26	21,22
1,675	75	61,22	1,182	25	20,40
1,663	74	60,40	1,174	24	19,58
1,651	73	59,59	1,167	23	18,77
1,639	72	58,77	1,159	22	17,95
1,627	71	57,95	1,1516	21	17,14
1,615	70	57,14	1,144	20	16,32
1,604	69	56,32	1,136	19	15,51
1,592	68	55,59	1,129	18	14,69
1,580	67	54,69	1,121	7	13,87
1,568	66	53,87	1,1136	16	13,06
1,557	65	53,05	1,106	15	12,24
1,545	64	52,24	1,098	14	11,42
1,534	63	51,42	1,091	13	10,61
1,523	62	50,61	1,083	12	9,79
1,512	61	49,79	1,0756	11	8,93
1,501	60	48,98	1,068	10	8,16
1,490	59	48,16	1,061	9	7,34
1,480	58	47,34	1,0536	8	6,53
1,469	57	46,53	1,0464	7	5,71
1,4586	56	45,71	1,039	6	4,89
1,448	55	44,89	1,032	5	4,08
1,438	54	44,07	1,0256	4	3,26
1,428	53	43,26	1,019	3	2,445
1,418	52	42,54	1,013	2	1,63
1,408	51	41,63	1,0064	1	0,816

rure de baryum (ou, dans certains cas, par l'azotate de baryum), comme lorsqu'il est à l'état de sulfate soluble.

Acide libre en présence de sulfates. — Pour doser l'acide sulfurique libre en présence de sulfates dissous, on peut, dans bien des cas, faire sur une portion le dosage de l'acide sulfurique total, en le précipitant à l'état de sulfate de baryum; sur une autre, déterminer l'acide libre par une solution alcaline titrée.

On peut aussi séparer l'acide sulfurique libre, en évaporant doucement la solution au bain-marie, puis reprenant par l'alcool absolu ou par l'éther, afin de ne dissoudre que l'acide libre; ayant lavé le résidu avec le même réactif, on dosera l'acide sulfurique dans la liqueur, après addition d'eau et évaporation de l'alcool ou de l'éther; on analysera, d'autre part, les sulfates restés insolubles dans l'alcool ou l'éther (A. Girard, *C. R.*, LVIII, p. 515).

Dans le cas spécial de sulfate d'aluminium avec acide sulfurique en excès, on pourra procéder ainsi : prendre 1 gramme du sel à examiner (2 grammes s'il y a très peu d'acide), dissoudre dans 5 centimètres cubes d'eau, y verser 5 centimètres cubes d'une solution saturée à froid de sulfate d'ammonium, attendre un quart d'heure en remuant souvent, et ajouter 50 centimètres cubes d'alcool à 95 0/0, afin de précipiter le sulfate d'aluminium sous la forme d'alun ammoniacal insoluble dans l'alcool; la majeure partie du sulfate d'ammonium est également précipitée. La liqueur, contenant l'acide libre et un peu de sulfate d'ammonium, est filtrée; le résidu est lavé avec 50 centimètres cubes d'alcool; les solutions alcooliques sont évaporées; on reprend enfin par l'eau, on colore par du tournesol et on dose l'acide libre par une solution titrée (décinormale) de soude (Beilstein et Grenet; Académie de Saint-Pétersbourg, XIII, p. 41).

ANALYSE DE L'ACIDE SULFURIQUE ORDINAIRE

Recherche des impuretés. — L'acide sulfurique ordinaire peut contenir comme substances fixes : les sulfates de métaux alca-

lins et ceux de calcium, d'aluminium, de fer, de plomb, plus rarement ceux de cuivre et de zinc ; on peut y rencontrer encore du sélénium, du thallium et de l'arsenic. Les principaux composés volatils que l'on y trouve sont les acides chlorhydrique, fluorhydrique et sulfureux, ainsi que les composés oxygénés de l'azote.

Les sulfates métalliques se reconnaissent, après évaporation dans le platine d'un certain volume d'acide, par l'examen analytique du résidu fixe de cette évaporation.

La détermination du sélénium se fait en étendant de 4 volumes d'eau, filtrant, s'il est nécessaire, et ajoutant une solution d'acide sulfureux. Le sélénium se précipite.

Le thallium ne peut être caractérisé sûrement que par le spectroscope.

Une bonne méthode pour la recherche et le dosage de l'arsenic consiste à étendre l'acide concentré d'un volume d'eau tel que le mélange ait une densité voisine de 1,5 à froid et d'un égal volume d'acide chlorhydrique pur et étendu (1 partie dans 2 parties d'eau), puis à faire passer pendant près d'une heure un courant énergique d'hydrogène sulfuré. Le sulfure d'arsenic ainsi obtenu correspond à la presque totalité de l'arsenic contenu dans l'acide. Pour une simple recherche, on remplace le courant d'acide sulfhydrique par l'emploi d'une lame de cuivre bien décapée, qui se recouvre, lorsqu'on chauffe légèrement, d'un dépôt adhérent gris d'ardoise (Cu^5As^2).

L'acide sulfureux se reconnaît par la décoloration d'une solution d'iodure d'amidon légèrement bleue, parce qu'il est dans l'acide sulfurique le seul réducteur agissant sur l'iode libre.

Les composés oxygénés de l'azote décolorent l'indigo, brunissent le sulfate ferreux, développent une belle coloration bleue avec la diphénylamine dans l'acide de concentration moyenne. La coloration verte produite par le carbazol est encore plus sensible.

L'acide azoteux est dosé en versant jusqu'à décoloration

l'acide sulfurique, à l'aide d'une burette graduée, dans une solution de permanganate étendue et légèrement chauffée. L'acide azoteux se transforme en acide azotique aux dépens du permanganate, de telle sorte qu'à 1 gramme de fer peroxydé par ce sel correspond $0^{gr},339$ de Az^2O^3. L'ensemble des composés nitrés se détermine à l'aide du volumètre de Lunge, dont nous avons décrit le fonctionnement (t. I, p.948). On introduit de 1 à 5 centimètres cubes d'acide sulfurique nitreux dans le tube B de l'appareil de dégagement, préalablement plein de mercure (*fig.* 74). L'entonnoir E est lavé deux fois par 4 à 5 centimètres d'acide sulfurique pur. Le tube est agité fortement deux ou trois minutes ; l'acide se colore en violet et le dégagement de bioxyde d'azote commence aussitôt.

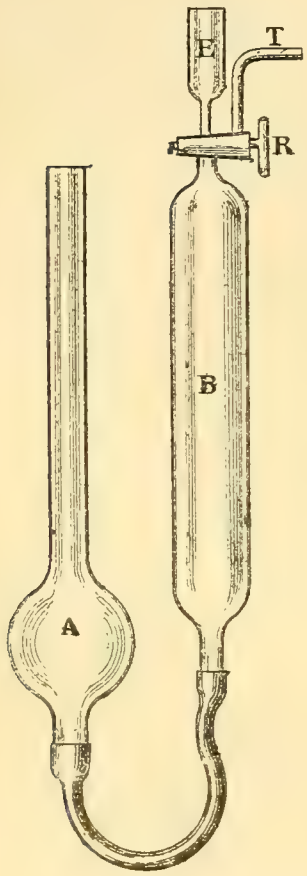

Fig. 74.

Dès qu'il est terminé, on fait passer le gaz dans le tube mesureur C du nitromètre (*fig.* 44), les tubes de verre F et T, remplis de mercure, étant placés en contact et réunis par un petit tuyau de caoutchouc. Le gaz est mesuré après refroidissement; pour cela, on fait usage du tube de réduction, comme il est indiqué (t. I, p. 950), en remarquant que le gaz est sec, puisqu'il est resté toujours en présence d'acide sulfurique concentré.

1 cent. cube de Az^2O^3 correspond à $1^{mgr},701$ de AzO ou $2^{mgr},820$ de $HAzO^3$.

SULFATES SOLUBLES

Le dosage pondéral de l'acide sulfurique se fait presque toujours par addition de chlorure de baryum et pesée du précipité de sulfate de baryum.

1 de $BaSO^4$ correspond à 0,34335 de SO^3 ou à 0,13734 de S.

Le dosage de l'acide sulfurique, pour être exact, demande

d'assez grandes précautions. On vient de voir p. 443, que le sulfate de baryum n'est pas aussi insoluble qu'on se le figure souvent, surtout en présence de certains acides ou de certains sels; il en peut rester à l'état de dissolution une quantité qui n'est pas négligeable; d'autre part, il entraîne facilement avec lui différentes substances, dont il est ensuite fort difficile de le purifier.

Il convient d'opérer en liqueur faiblement acide et ne contenant pas d'autre acide que l'acide chlorhydrique. La liqueur est étendue de beaucoup d'eau, si elle était primitivement concentrée, puis elle est chauffée à l'ébullition; on y ajoute alors du chlorure de baryum, d'abord en très petite quantité, puis on agite et remet du réactif jusqu'à ce qu'il soit en excès; enfin on chauffe de nouveau au voisinage de 100°. On s'assure que quelques gouttes de réactif ne produisent plus aucun trouble dans la liqueur et on laisse encore longtemps à chaud; il est ainsi beaucoup moins ténu et difficile à retenir sur un filtre que s'il était précipité à froid. L'addition progressive du réactif semble donner lieu à la formation de petits cristaux, qui s'accroissent ensuite et forment un précipité plus consistant, plus facile à filtrer, que s'il a été formé tout d'un coup. Le précipité étant bien déposé et le liquide parfaitement limpide et tiède, on décante celui-ci sur un filtre; on remet de l'eau chaude avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique et on chauffe encore un peu, si l'on craint qu'il reste des sels étrangers; on laisse refroidir en partie, on décante de nouveau et on remplace le liquide par de l'eau tiède; on fait enfin passer le précipité sur le filtre, dont on achève le lavage à l'eau tiède. On fait sécher, on sépare du filtre, qu'on brûle à part, on calcine le tout ensemble en rouge et on pèse. Il ne faut pas calciner dans le filtre, dans la crainte de former du sulfure de baryum par réduction du sulfate par le charbon du filtre; si, pour un motif quelconque, on était conduit à opérer ainsi, il faudrait éviter ensuite de reprendre par l'acide chlorhydrique, mais se servir d'acide sulfurique et calciner de nouveau.

Si la dissolution primitive est azotique, la précipitation du

sulfate de baryum se fait beaucoup moins bien, parce que ce sel est moins insoluble en liqueur azotique qu'en liqueur chlorhydrique; en outre, si l'on précipite par l'azotate de baryum, le précipité retient très souvent une certaine quantité de ce sel et peut même s'agglomérer, lors de la calcination au rouge sombre; si cela arrive, il faut, sans chauffer davantage, reprendre par l'acide chlorhydrique concentré, chauffer en capsule de porcelaine, puis étendre d'eau et chauffer encore avec un peu de chlorure de baryum.

Il vaut mieux, autant que possible, éviter la précipitation en liqueur azotique et, s'il y a des nitrates ou des chlorates dans la matière à examiner, commencer par les détruire par évaporation avec de l'acide chlorhydrique concentré; on continuera ensuite, comme nous venons de le dire pour une solution chlorhydrique.

Lorsqu'on opère dans une liqueur très chargée de sels divers, il peut y avoir entraînement d'un peu de sulfates alcalins ou autres avec le sulfate de baryum; pour purifier le précipité, il est bon, après une calcination au rouge sombre, de le traiter à chaud dans une capsule de porcelaine par un peu d'acide chlorhydrique concentré, puis d'ajouter du chlorure de baryum et de l'eau chaude. On laisse quelque temps à chaud pour faire déposer le précipité, qu'on reçoit sur un nouveau filtre et qu'on lave, calcine et pèse.

Le sulfate de baryum, lorsqu'il est précipité en présence de sels de fer en quantité importante, est presque toujours coloré; l'oxyde de fer, formé par calcination, résiste au mode de purification que nous venons d'indiquer. Pour le purifier, il faut soumettre le précipité impur à une fusion avec 4 à 5 parties de carbonate de sodium pur, redissoudre ensuite par l'eau et traiter le liquide, après filtration, par l'acide chlorhydrique en léger excès, pour décomposer les carbonates, et ensuite par le chlorure de baryum. Le nouveau précipité, traité comme il est dit plus haut, est parfaitement blanc et pur. Mais le dosage devient ainsi une opération assez longue.

L'entraînement du fer, dans une liqueur faiblement chlorhy-

drique, résulte de la neutralisation partielle de l'acide sulfurique par la baryte avec production de chlorure ferrique condensé $(Fe^2O^3)^n4HCl$ et de sulfate correspondant $(Fe^2O^3)^nH^2SO^4$, qui est insoluble (Verneuil et Wyrouboff).

On peut déduire de là plusieurs procédés pour empêcher la précipitation du fer avec le sulfate de baryum (Voir les observations de Wyrouboff, *S. chim.*, 10 décembre 1899, p. 1048).

1° Précipiter d'abord le fer à l'état d'hydrate ferrique par l'ammoniaque en excès, faire bouillir un peu longtemps, filtrer et laver à l'eau chaude jusqu'à ce que 1 centimètre cube du liquide de lavage ne soit plus troublé par le chlorure de baryum (*Lunge*), acidifier ensuite la solution filtrée et procéder à la précipitation ;

2° Opérer à *froid* la précipitation de l'acide sulfurique par le chlorure de baryum, dont on verse d'abord quelques gouttes et, après agitation, une quantité plus grande, laisser ensuite déposer; le précipité n'entraîne pas de fer et reste parfaitement blanc après calcination ; mais on éprouve quelque difficulté à le recueillir et à le laver à cause de son extrême ténuité ; les eaux de lavage sont légèrement troubles, et on ne parvient à les éclaircir qu'avec peine, par un grand nombre de filtrations successives sur le même filtre. Dans ces conditions, il n'y a pas de perte sensible, comme il en a été signalé dans la précipitation à chaud en présence de chlorure ferrique en grande quantité (Goutal) ;

3° Réduire le fer au minimum au moyen de chlorure stanneux ou de poudre de zinc, le fer à l'état de sel au minimum n'étant pas entraîné dans la suite, lorsqu'on précipite le sulfate de baryum (Meincke[1]).

SULFATES INSOLUBLES

Lorsqu'on veut doser l'acide sulfurique dans des sulfates insolubles, il faut commencer par les transformer en d'autres

1. *Zeit. f. anal. Ch.*, t. XXXVIII, p. 209-217.

sulfates solubles dans l'eau. On y réussit en fondant au creuset de platine 1 partie de sulfates avec 4 ou 5 parties de carbonate de de sodium pur et reprenant par l'eau chaude additionnée de 3 à 4 parties de carbonate alcalin. On peut aussi avoir recours au procédé Dulong (ébullition prolongée pendant dix ou douze heures avec 8 à 9 parties de carbonate de sodium en solution assez concentrée), qui a pour résultat de donner des carbonates ou des oxydes insolubles et du sulfate de sodium mêlé au carbonate alcalin en excès. La décomposition n'est complète que si les sulfates ont été réduits en poudre extrêmement fine. Le procédé est moins rapide et un peu moins sûr que la fusion ; mais il doit être préféré, quand les sulfates sont mêlés de silicates ou de quartz, qui, par fusion avec le carbonate alcalin, donneraient des silicates solubles. Dans ce cas, on risquerait d'avoir ensuite de la silice mêlée au sulfate de baryum et d'éprouver quelque difficulté à purifier celui-ci, à moins d'expulser la silice par l'acide fluorhydrique.

Dans les deux cas, on filtre la dissolution alcaline, on lave le résidu avec de l'eau chaude sur le filtre, puis on acidifie la liqueur par l'acide chlorhydrique en léger excès, on chauffe à 100°, on verse du chlorure de baryum par petites portions et on continue à chauffer pour obtenir le sulfate de baryum assez consistant. On termine, comme plus haut, sans avoir à se préoccuper d'autres impuretés que des sels alcalins, dont on débarrasse le précipité en le chauffant avec un peu d'acide chlorhydrique et de chlorure de baryum, puis ajoutant de l'eau, chauffant quelque temps et recevant sur un filtre.

DÉTERMINATION VOLUMÉTRIQUE DE L'ACIDE SULFURIQUE DANS LES SULFATES

Nous ne reviendrons pas sur le dosage volumétrique de l'acide libre, qui se fait suivant la méthode de détermination des acides libres en général, exposée dans le tome Ier. Mais nous allons décrire succinctement les principales méthodes spéciales au dosage de l'acide sulfurique combiné.

Emploi du chlorure de baryum.

A. Méthode directe.

Elle réside dans l'emploi d'une solution titrée de chlorure de baryum versée à l'aide d'une burette graduée dans la solution de sulfate jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité.

La fin de la réaction, très difficile à saisir, rend cette méthode peu praticable. Pour rendre la réaction finale plus nette, différents auteurs ont proposé l'emploi d'un excès de chlorure de baryum titré, et la détermination volumétrique du sel de baryum non précipité.

B. Méthode par reste.

1° *Par le chromate.* — *Wildenstein*[1], après la précipitation par une quantité mesurée de chlorure de baryum titré, neutralise la solution et titre le sel de baryum en excès à l'aide d'une solution de chromate de potassium, dont la couleur jaune, communiquée à la liqueur claire, indique la fin de la réaction.

Mais la couleur jaune du précipité de chromate de baryum nuit à la netteté du virage. En opérant en présence d'un peu de chlorure d'aluminium et à l'ébullition, la séparation du sel de baryum se fait mieux.

Tiemann apprécie l'excès de chromate alcalin employé à l'aide d'un simple essai colorimétrique effectué sur la liqueur séparée du sulfate de baryum ; cette variante fournit des résultats satisfaisants.

A. Pellet et *M. Quantin* ont proposé l'emploi successif de volumes égaux d'une liqueur de chlorure de baryum et d'une liqueur de chromate de potassium se neutralisant exactement en l'absence de sulfates, de telle façon que le chromate alcalin restant finalement corresponde au sulfate préexistant dans la liqueur essayée. L'acide chromique est alors dosé dans la liqueur filtrée à l'aide de chlorure ferreux et de permanganate.

Mohr et *Classen* ont décrit un procédé semblable, mais avec détermination du chromate en dissolution par l'iodure de potassium et l'hyposulfite de sodium en présence d'empois d'amidon.

1. *Zeitschrift f. Anal. Chem.*, I, 323.

Windisch[1], dans les mêmes conditions, mesure le chromate non décomposé, au moyen de l'acide arsénieux et de l'iode.

Toutes ces méthodes présentent une certaine complication exigeant l'emploi successif de trois liqueurs titrées.

F. Marboutin cherche à simplifier le procédé de Windisch en ne titrant exactement que la solution d'iode[2]. Les solutions de chlorure de baryum, de chromate de potassium, d'acide arsénieux sont ajoutées au moyen de pipettes, en égal volume, d'une part dans la liqueur où l'on veut déterminer l'acide sulfurique combiné, d'autre part dans un volume égal d'eau distillée. De part et d'autre, une solution titrée d'iode détermine l'acide arsénieux non oxydé, et la différence permet de calculer la proportion d'acide sulfurique.

Avec une solution d'iode N/50, c'est-à-dire tenant $2^{gr},54$ d'iode par litre, la différence des lectures, multipliée par 5,333, donne la quantité d'anhydride sulfurique SO^3, exprimée en milligrammes.

2° *Par l'alcalimétrie.* — La détermination du chlorure de baryum employé en excès peut être également réalisée par des procédés alcalimétriques, dont nous signalerons quelques-uns.

Le procédé de *Mohr*[3], perfectionné par *Bohling*[4], et applicable seulement aux sulfates alcalins, est basé sur la transformation de ces sulfates alcalins en carbonates par ébullition avec un excès de carbonate de baryum. Les carbonates alcalins formés sont titrés à l'aide d'un acide.

Dans le cas des sulfates solubles, en général, Mohr et Classen[5] ont indiqué la précipitation à l'état de sulfate de strontium par addition de chlorure de strontium et d'alcool. Le précipité de sulfate de strontium est mis en digestion dans une solution de carbonate de sodium. Il se transforme ainsi en carbonate de strontium, que l'on sépare et que l'on redissout

1. *Mon. scientifique*, 1893, p. 301.
2. *Ibid.*, 1897, p. 648.
3. Mohr et Classen, *Traité d'analyse chimique par les liqueurs titrées.*
4. *Zeitschrift. f. Anal. Chem.*, IX, 310.
5. *Traité d'analyse p. liq. titr.*

dans un excès d'acide chlorhydrique titré. Cet excès est déterminé lui-même à l'aide d'une solution alcaline.

La précipitation à l'état de sulfate de plomb, que l'on transforme en carbonate par digestion dans le carbonate d'ammonium et que l'on titre ensuite par l'acide azotique et la soude, a été également indiquée par Mohr et Classen. Cette méthode est inapplicable en présence de chlorures et, comme la précédente, ne fournit pas en général de résultat précis.

La méthode alcalimétrique, qui nous paraît la plus simple pour les sels alcalins, est due à Ferdinand Jean et H. Pellet[1]. La solution neutralisée est traitée par un excès de baryte ; on précipite cet excès par l'acide carbonique à l'ébullition, on filtre et l'on détermine dans la liqueur, à l'aide d'un acide titré, la proportion de carbonates alcalins qui correspond aux sulfates préexistants.

Enfin, dans le cas général, nous recommandons la méthode alcalimétrique de Sidersky[2]. La liqueur doit être neutralisée ; on y verse un excès de chlorure de baryum, puis une quantité strictement équivalente de carbonate de sodium. Comme une partie seulement du sel de baryum a été précipitée, il en résulte une alcalinité due à un excès de carbonate de sodium. Quelques gouttes de phénolphtaléine produisent donc une coloration rose ; on verse une solution titrée de chlorure de baryum jusqu'à la disparition de cette coloration. La quantité de chlorure de baryum finalement employée correspond précisément aux sulfates alcalins préexistants.

Si la liqueur sulfatée renfermait des sels de calcium, de magnésium, etc., ces sels décomposeraient le carbonate de sodium ajouté ; il faut donc à l'avance éliminer ces sels par précipitation à l'aide de carbonate de sodium ; le dosage alcalimétrique se fera ensuite dans la solution neutralisée par l'acide chlorhydrique. Remarquons encore que les acides formant avec le sel de baryum des composés insolubles devront être également éliminés.

1. *Bulletin de la Société chimique*, 1877, t. I, p. 203.
2. *Société industrielle du Nord de la France*, 1888.

DÉTERMINATION VOLUMÉTRIQUE DES ACIDES SULFUREUX, HYPOSULFUREUX ET SULFHYDRIQUE

On peut remplacer, pour ces acides, les méthodes de dosage par pesées, précédemment indiquées, par l'emploi de liqueurs titrées, qui permettent d'arriver beaucoup plus vite et avec une aussi grande exactitude, pourvu que l'on opère dans des conditions uniformes et en se mettant à l'abri de certaines causes d'erreurs.

On se fonde sur l'oxydation des composés du soufre par l'iode ; on emploie une dissolution titrée de ce corps dans l'eau en présence d'une quantité suffisante d'iodure de potassium, on la verse avec précaution à l'aide d'une burette graduée dans la liqueur à essayer, à laquelle on a ajouté une solution d'empois d'amidon. Aussi longtemps que l'oxydation est incomplète, l'iode est employé à la transformation et se change lui-même en acide iodhydrique; dès qu'elle est achevée, l'iode qui reste en liberté colore en bleu l'empois d'amidon. En ayant soin d'agiter constamment, la couleur bleue de l'iodure d'amidon disparaissait aussitôt après chaque nouvelle goutte de réactif; la décoloration devient moins rapide à la fin, et l'on est ainsi prévenu d'aller avec plus de précaution. Quand la réaction est complète, une seule goutte du réactif contenant l'iode libre donne avec l'amidon une coloration bleue persistante et très sensible.

On lit alors sur les divisions de la burette le volume de réactif employé, et, comme on l'avait préparé en pesant très exactement une certaine quantité d'iode et en étendant ensuite la dissolution jusqu'à un volume bien déterminé, on sait exactement quelle a été la quantité d'iode nécessaire ; par suite, on peut calculer quelle est la quantité de l'acide contenu dans la liqueur primitive.

Cette méthode a été, pour la première fois employée par Dupasquier pour l'hydrogène sulfuré et les sulfures contenus dans les eaux; l'emploi de l'iode dans des circonstances ana-

logues a reçu depuis beaucoup d'autres applications, par Fordos et Gélis (1843), Bunsen (1853), Streng et Mohr.

ACIDE SULFHYDRIQUE ET SULFURES ALCALINS

La réaction de l'iode sur l'acide sulfhydrique est représentée par la formule :

$$H^2S + 2I = S + 2HI.$$

La réaction sur les monosulfures, celui de sodium par exemple, est :

$$Na^2S + 2I = S + 2NaI.$$

Sur un sulfhydrate de sulfure, elle devient :

$$NaHS + 2I = S + NaI + HI.$$

La même quantité d'iode correspond donc toujours à la même quantité de soufre dans ces composés. Il n'en serait pas de même pour les polysulfures ; le soufre contenu en excédent sur les monosulfures ne serait pas indiqué par l'iode ; pour le doser, il serait nécessaire d'isoler et de doser à part l'excès de soufre, en décomposant par HCl et dégageant H^2S ;

$$M^2S^n + 2HCl = 2MCl + H^2S + S^{n-1}.$$

Dans les solutions étendues, il paraît probable que les monosulfures sont dissociés et qu'il existe à la fois du sulfhydrate et de l'hydrate de sodium ; car les expériences thermochimiques montrent qu'il n'y a pas de dégagement sensible de chaleur dans la réaction :

$$KHO + KHS = K^2S + H^2O.$$

Mais, quoi qu'il en soit, on voit que, dans les solutions qui ne renferment pas de polysulfures, l'iode fournit toujours le dosage direct du soufre.

C'est le procédé que l'on suit pour déterminer le soufre ou les sulfures en dissolution dans les eaux sulfureuses. On lui donne le nom de *sulfhydrométrie*.

On peut craindre une oxydation de ces eaux pendant une exposition à l'air même assez courte, car les eaux sulfureuses sont souvent très altérables.

Pour éviter ce danger, on procédera de la façon suivante :

On prend un demi-litre environ de l'eau à essayer (que l'on peut jauger exactement après l'opération pour éviter de la laisser au contact de l'air) et on la verse rapidement dans une quantité mesurée de la solution d'iode, plus que suffisante pour la transformation ; on ajoute un peu d'amidon, qui produit aussitôt une coloration bleue, et on verse peu à peu, avec une burette graduée, une solution titrée d'hyposulfite de sodium correspondante à celle d'iode, à volume égal, jusqu'à ce que l'iodure d'amidon soit exactement décoloré. On doit ensuite du volume d'iode retrancher celui de l'hyposulfite employé. La différence représente l'iode qui a servi à la décomposition du sulfure. C'est donc un dosage par reste.

Si l'eau sulfureuse est très chaude, la coloration de l'amidon se fait mal ; d'autre part, si on laissait refroidir, il y aurait altération. On verse alors l'eau à essayer (un demi-litre environ), dans la solution d'iode étendue d'eau distillée, bouillie et froide, jusqu'à 250 centimètres cubes par exemple. La dilution est suffisante pour que l'iodure d'amidon se montre bien bleu et pour que l'on ne risque pas de perdre une quantité appréciable d'iode par volatilisation.

ACIDE SULFUREUX ET SULFITES

La réaction s'exprime ainsi :

$$SO^2 + 2H^2O + 2I = H^2SO^4 + 2HI.$$

Deux atomes d'iode transforment donc 1 molécule de SO^2 en acide sulfurique. $0^{gr},127$ d'iode correspondent à $0^{gr},0032$ d'anhydride sulfureux.

La fin de la réaction est très nettement accusée par l'apparition de la couleur bleue de l'iodure d'amidon. Mais, pour que la réaction se passe ainsi, il importe que la dissolution d'acide sulfureux soit très étendue et qu'elle contienne tout au plus 4 centièmes en poids de cet acide, d'après les expériences de Bunsen ; dans des liqueurs concentrées la réaction inverse pourrait se produire. On est donc, en général,

obligé d'étendre la dissolution en employant de l'eau récemment bouillie; car de l'eau aérée transformerait rapidement une partie de SO^2 en H^2SO^4. Cette addition de beaucoup d'eau risque toujours d'amener des erreurs. Mohr a reconnu qu'on obtenait des résultats plus constants en saturant SO^2 par du carbonate d'ammonium ou du bicarbonate de potassium, qui font disparaître l'acidité et dispensent d'étendre d'eau avant d'ajouter la solution normale d'iode.

L'action est la même sur les *sulfite* que sur la dissolution de SO^2 et le danger d'oxydation par l'air est un peu moindre.

$$M^2SO^3 + H^2O + 2I = M^2SO^4 + 2HI.$$

Dans le cas d'une dissolution de *sulfite* et de *carbonate* alcalins, on détermine d'abord le sulfite seul à l'aide d'une solution N/10 d'iode, puis le sulfite et le carbonate par une liqueur sulfurique N/10, le méthylorange servant d'indicateur. Soit V le volume de la prise d'essai, *T* et *t* le nombre de centimètres cubes d'acide sulfurique et d'iode employés, les résultats exprimés en sels de sodium seront, par litre :

$$Na^2SO^3 = \frac{6^g,3\,t}{V}; \qquad Na^2CO^3 = \frac{5^g,3\,(2T - t)}{2V}.$$

Dans le cas d'un mélange de *sulfite* et de *bisulfite*, on opérera dans les mêmes conditions. Le titre d'iode fournit l'acide sulfureux total; le titre alcalimétrique donne l'acide sulfureux correspondant au sulfite neutre. On aura par litre avec les liqueurs N/10 :

$$SO^2 \text{ total} = \frac{3^g,2\,t}{V}; \qquad SO^2 \text{ du sulfite } \frac{6^g,4\,T}{V}.$$

Enfin, pour l'étude d'un mélange de *bisulfite* et d'*acide sulfureux* libre, on prendra le titre d'iode qui donnera l'acide sulfureux total, et le titre acidimétrique à l'aide d'une liqueur de soude décinormale en présence de méthylorange, ce qui fournira l'acide sulfureux libre. La différence fixera l'acide sulfureux à l'état de bisulfite.

HYPOSULFITES OU THIOSULFATES

Fordos et *Gélis* ont reconnu que l'iode, agissant sur un hypo-

sulfite, donne naissance non pas à un sulfate, mais à un tétrathionate. Un seul équivalent d'oxygène est absorbé par 2 équivalents d'acide hyposulfureux pour former un acide de la série thionique, qu'il a démontré être $H^2S^4O^6$. Par exemple avec l'hyposulfite de sodium :

$$2Na^2S^2O^3 + 2I = 2NaI + Na^2S^4O^6.$$

L'opération se fait de la même manière que dans le cas précédent ; on n'a pas à craindre une oxydation à l'air. Il faut seulement veiller à ce que la liqueur soit exactement neutre ; un léger excès d'alcali empêche plus ou moins complètement la coloration de l'amidon par l'iode libre ; d'autre part, on ne saurait avoir qu'une très petite quantité d'acide libre dans la dissolution d'hyposulfite, sous peine de décomposer ce sel et de mettre en liberté de l'acide sulfureux qui fausserait complètement le dosage. En effet :

$$\begin{cases} Na^2S^2O^3 + 2HCl = 2NaCl + H^2O + S + SO^2 \\ SO^2 + 2H^2O + 2I = H^2SO^4 + 2HI. \end{cases}$$

Si la transformation était complète, la proportion d'iode employée serait double de ce qu'elle doit être pour la réaction précédente, comme le montre la comparaison des deux égalités précédentes.

La dissolution peut contenir des sulfates ou des chlorures sans que le dosage soit empêché.

SULFITES ET HYPOSULFITES ALCALINS

Ces deux genres de sels se trouvent parfois réunis, notamment dans les solutions où l'on a fait agir le soufre sur un sulfite alcalin :

$$Na^2SO^3 + S = Na^2S^2O^3$$

ou bien dans celles où l'on a transformé un sulfure alcalin en hyposulfite par l'action de l'acide sulfureux :

$$2Na^2S + 3SO^2 = 2Na^2S^2O^3 + S.$$

On peut d'abord *constater la présence du sulfite*, en neutralisant la solution, si elle est alcaline, par l'acide chlorhydrique en quantité strictement suffisante, puis ajoutant du chlorure de baryum. Ce sel détermine la précipitation de sulfite, et, en

même temps, la liqueur devient *acide ;* soumise à la distillation, elle dégage, dès le début, de l'acide sulfureux qu'on peut condenser avec les premières vapeurs et caractériser. Cela résulte de ce que la solution, neutre au tournesol, renferme non du sulfite neutre qui bleuit le tournesol rouge, mais du bisulfite alcalin qui, par l'action du sel de baryum, donne du sulfite neutre et de l'acide sulfureux[1].

$$2KHSO^3 + BaCl^2 = 2KCl + BaSO^3 + H^2SO^3.$$

Cette méthode de recherche de l'acide sulfureux par distillation peut être appliquée même en présence de sulfates.

En leur absence, on peut simplement traiter la liqueur par une solution d'iode, qui donne, avec l'hyposulfite, un sel non précipitable par le chlorure de baryum, et avec le sulfite un sulfate, qu'il est facile de caractériser par le sel de baryum.

Pour *déterminer quantitativement* les proportions de sulfite et d'hyposulfite dans un mélange de ces sels, on peut se fonder sur la différence d'action de l'iode.

Dans la dissolution, si l'on verse un peu d'empois d'amidon et ensuite, à l'aide d'une burette graduée, la dissolution titrée d'iode, la coloration bleue persistante n'apparaîtra que lorsqu'on aura transformé tout le sulfite en sulfate et tout l'hyposulfite en tétrathionate. On note la quantité d'iode employée pour cette double oxydation.

On verse alors du chlorure de baryum dans la solution, on acidifie par l'acide chlorhydrique et on porte à l'ébullition. Le sulfate de baryum est seul précipité et sert à calculer l'acide sulfurique et par conséquent l'acide sulfureux préexistant.

On sait ainsi quelle est la quantité d'iode correspondante à l'acide sulfureux (1 molécule d'acide sulfureux pour 2 atomes d'iode) et, par différence, la quantité d'iode correspondant à l'acide hyposulfureux, (1 molécule d'acide hyposulfureux pour 1 atome d'iode).

S'il y avait du sulfate alcalin avec le sulfite et l'hyposulfite,

1. Villiers, *Bull. Soc. chim.* de Paris, 1887, I, p. 546.

on pourrait le doser à l'état de sulfate de baryum en acidifiant par l'acide chlorhydrique une autre partie mesurée de la liqueur primitive, chauffant à l'ébullition, à l'abri de l'air, et précipitant par le chlorure de baryum.

On peut encore, comme contrôle, transformer tous les composés du soufre en sulfates, par l'action d'un oxydant tel que le brome ou le permanganate de potassium sur la liqueur rendue alcaline, puis chauffer à 100°, acidifier et précipiter par le chlorure de baryum.

SULFURES, HYPOSULFITES ET SULFATES ALCALINS

Ces divers genres de sels peuvent se rencontrer ensemble dans les eaux minérales sulfureuses, soit à la source même, soit après qu'elles ont subi l'action de l'air, qui transforme les sulfures alcalins en hyposulfites. Il n'y a pas lieu de parler ici des sulfites; car ils ne peuvent pas exister avec les sulfures ou l'acide sulfhydrique.

Sur un volume déterminé de l'eau, on peut isoler successivement et doser les différents composés du soufre.

On l'agite dans une fiole bouchée avec de la limaille d'*argent métallique*, qui s'empare du *soufre de l'hydrogène sulfuré* seul. Par décantation, on isole le résidu insoluble et on y peut doser le soufre.

On verse dans le liquide décanté du *carbonate de cadmium* et on agite. Tout le *soufre des sulfures* se fixe sur le sel de cadmium en formant un sulfure insoluble mêlé à l'excès de carbonate, qu'on sépare par décantation ou filtration et où il est facile de doser le soufre.

La solution filtrée contient les hyposulfites et sulfates alcalins. On y détermine la proportion d'*hyposulfite* au moyen d'une liqueur titrée d'iode en présence d'empois d'amidon. Le volume de la liqueur permet de calculer le soufre de l'hyposulfite (2 atomes ou 64 de soufre pour 1 atome ou 127 d'iode).

Le liquide filtré (ou une autre portion du liquide primitif) est

additionné d'acide chlorhydrique et de chlorure de baryum et soumis à l'ébullition ; il se fait un précipité de sulfate de baryum, permettant de doser le soufre qui se trouvait dans l'eau minérale à l'état de sulfate.

Il est bon de faire, à titre de contrôle, sur un volume mesuré de l'eau, le dosage du *soufre total*, en peroxydant tout le soufre de l'hydrogène sulfuré, du sulfure et de l'hyposulfite par l'addition d'alcali et d'un oxydant, brome ou hypobromite de sodium, chlore ou hypochlorite, etc., faisant bouillir, puis acidifiant par l'acide chlorhydrique, ajoutant du chlorure de baryum et portant de nouveau à l'ébullition pour obtenir le sulfate de baryum.

Le poids trouvé pour ce composé fait connaître la proportion du soufre total.

SULFATES, SULFITES ET HYPOSULFITES ALCALINS

I. — Ces trois genres de sels se trouvent quelquefois réunis, par exemple dans les lessives brutes de soude, les résidus de combustion de la poudre, le foie de soufre, etc.

On dissout le mélange dans de l'eau en flacon bien bouché, puis on divise la liqueur en deux parties égales :

Dans la première moitié, on ajoute de l'azotate d'argent et on chauffe ; il y a décomposition de l'hyposulfite alcalin suivant la formule :

$$Na^2S^2O^3 + 2AgAzO^3 + H^2O = Ag^2S + Na^2SO^4 + 2HAzO^3.$$

Le soufre de l'hyposulfite primitif se trouve donc pour moitié dans le sulfure d'argent, pour moitié dans le sulfate alcalin formé.

On dose Ag^2S en l'isolant du carbonate d'argent, s'il y en a, par l'acide azotique étendu et le recueillant pour le peser, ou bien en le redissolvant par l'acide azotique et précipitant l'argent à l'état de chlorure.

Après séparation de l'argent ajouté en excès dans la dissolution filtrée, on peut doser le soufre restant total, en oxydant d'abord l'acide sulfureux par le chlore, puis précipitant par le chlorure de baryum. L'acide sulfurique dosé se compose de celui du sulfate primitif, de celui provenant de la transforma-

tion des sulfites, enfin de celui qui a été produit par la décomposition de l'hyposulfite d'argent.

Ce dernier se calcule d'après l'équation précédente ; celui des sulfates s'obtient par l'opération, qui va suivre ; on aura donc le soufre des sulfites par différence.

Dans la seconde moitié de la liqueur, on dose l'acide sulfurique des sulfates en acidifiant aussitôt par l'acide chlorhydrique, portant à l'ébullition et filtrant pour se débarrasser de l'acide sulfureux et du soufre provenant des sulfites et hyposulfites. Il ne reste ensuite qu'à précipiter et peser le sulfate de baryum.

II. — Dans la fabrication de l'hyposulfite de sodium, on a souvent à examiner des mélanges d'*hyposulfite*, *sulfite*, *sulfate et carbonate* alcalins, notamment dans les produits intermédiaires et même dans les sels cristallisés.

F. Clicques et *L. Geschwind*[1] ont conseillé comme exacte et rapide la méthode suivante :

1° **Dosage du sulfate :**

On porte à l'ébullition un volume mesuré de la solution à essayer et on y verse du chlorure de baryum ; il se dépose un précipité de sulfate, sulfite et hyposulfite de baryum, qu'on laisse douze heures à chaud et qu'on recueille sur un filtre ; on lave à l'eau acidulée par HCl pour décomposer le sulfite et l'hyposulfite ; on calcine et pèse le sulfate de baryum.

2° **Hyposulfite, sulfite et carbonate.**

On se fonde sur les trois égalités :

(1) $2Na^2S^2O^3 + 2I = 2NaI + Na^2S^4O^6$

(2) $Na^2SO^3 + 2I + H^2O = 2HI + Na^2SO^4$

(3) $2Na^2SO^3 + H^2SO^4 = Na^2SO^4 + 2NaHSO^3$

sur un second volume mesuré de la liqueur, on détermine le titre total en iode correspondant à l'hyposulfite et au sulfite (1) et (2) ; soit *T* le titre d'iode, exprimé en centimètres cubes de la solution décinormale d'iode. On a :

$$T = \text{hyposulfite} + \text{sulfite} ;$$

1. *Revue générale de chimie pure et appliquée*, 13 juillet et 24 août 1902, t. V, pp. 257 et 291.

Parmi les produits des réactions (1) et (2), l'acide iodhydrique est le seul ayant une action sur le carbonate, qu'il neutralise en tout ou en partie.

A. Supposons d'abord qu'il le sature entièrement et soit par conséquent lui-même partiellement saturé. Après avoir décoloré la trace d'iode en excès par une trace d'acide sulfureux, on laisse tomber quelques gouttes de méthylorange et on titre par la soude décinormale la portion non saturée de l'acide iodhydrique ; soit t le titre acidimétrique exprimé en centimètres cubes de soude décinormale :

$$t = \text{sulfite} - \text{carbonate};$$

Sur une nouvelle prise d'essai, on détermine à l'aide d'une liqueur sulfurique N/10, et toujours en présence de méthylorange, le carbonate et la moitié du sulfite (puisque dans l'égalité (3) H^2SO^4 correspond à $2Na^2SO^3$) ; soit θ le titre alcalimétrique trouvé. On a donc ici :

$$\theta = \text{demi-sulfite} + \text{carbonate}$$

De ces trois valeurs trouvées pour T, t et θ on tire :

$$\text{sulfite} = \frac{\theta + t}{1,5},$$

$$\text{carbonate} = \frac{\theta + t}{1,5} - t$$

$$\text{hyposulfite} = \text{T} - \frac{\theta + t}{1,5}.$$

En appelant V le volume, toujours le même, de la prise d'essai, on obtient les teneurs en sulfite, hyposulfite et carbonate de sodium par litre du produit, à l'aide des équations suivantes :

$$\text{sulfite} = \frac{6^g,3\,(\theta + t)}{1,5\text{V}};$$

$$\text{hyposulfite} = \frac{24^g,8\,[1,5\text{T} - (\theta + t)]}{1,5\text{V}};$$

$$\text{carbonate} = \frac{5^g,3\,(\theta - 0,5t)}{1,5\text{V}}.$$

B. Lorsque la solution contient beaucoup de carbonate, le titrage acidimétrique qui suit l'emploi de la solution d'iode doit être remplacé par une détermination alcalimétrique à

l'aide d'acide sulfurique N/10. Dans ce cas, l'acide iodhydrique formé dans la réaction de l'iode sur le sulfite :

$$Na^2SO^3 + 2I + H^2O = 2HI + Na^2SO^4$$

n'a pas suffi à saturer le carbonate et le titre t, au lieu d'indiquer : sulfite moins carbonate, donnerait : carbonate moins sulfite. On lui attribuerait une valeur négative dans les équations ci-dessus.

La méthode ainsi appliquée est exacte, à condition que la liqueur essayée soit acide ou neutre ; si elle est alcaline, on modifiera comme suit :

Déterminer successivement sur une seule et même prise d'essai : le titre alcalimétrique, θ, le titre d'iode T, puis le titre acidimétrique t.

On a alors :

$$T = \text{sulfite} + \text{hyposulfite};$$
$$t = \text{sulfite} + \text{demi-sulfite};$$
$$\theta = \text{demi-sulfite} + \text{carbonate};$$

D'où l'on tire :

$$\text{sulfite} = \frac{t}{1,5},$$

$$\text{carbonate} = \theta - \frac{t}{3},$$

$$\text{hyposulfite} = T - \frac{t}{1,5}$$

Appelant V le volume de la prise d'essai en centimètres cubes, les teneurs en sulfite, hyposulfite et carbonate de sodium seront, au litre :

$$\text{sulfite} = \frac{6^{gr},3\ t}{1,5\ V}$$

$$\text{hyposulfite} = \frac{24^{gr},8}{V}\left(T - \frac{t}{1,5}\right)$$

$$\text{carbonate} = \frac{5^{gr},3}{V}\left(\theta - \frac{t}{3}\right)$$

SULFURE DE CARBONE

$$CS^2 = 76 \left| \begin{array}{l} C = 15,79 \\ S^2 = 84,21 \\ \hline \quad 100,00 \end{array} \right.$$

Ce composé, correspondant par sa formule à l'anhydride carbonique CO^2, se produit par l'action directe des vapeurs de soufre sur le charbon au rouge. Il est liquide à la température ordinaire ; son poids spécifique est 1,27 à + 15° ; il bout vers 46°,5 et possède une tension de vapeur de 12^{cm},8 de mercure à 0°, de 29^{cm},8 à + 20° Il est peu soluble dans l'eau (1,78 pour 1 000).

Il est utilisé comme dissolvant d'un grand nombre de substances : huiles grasses et essentielles, corps gras, éther, camphre, caoutchouc, soufre, sélénium, phosphore, iode, brome ; les chlorures, bromures, iodures de soufre, de phosphore, d'arsenic et d'antimoine s'y dissolvent, tandis que les sels haloïdes des métaux et les sels oxygénés y sont à peu près insolubles.

On a souvent recours au sulfure de carbone dans les laboratoires pour dissoudre le soufre et en débarrasser les sulfures d'arsenic et d'antimoine précipités ; on s'en sert aussi pour dissoudre le brome et l'iode, qui le colorent l'un en brun, l'autre en violet de teinte vive et caractéristique.

Il est employé en quantités importantes dans la culture de la vigne pour combattre le phylloxera.

Essai pour les laboratoires. — Les impuretés que l'on peut avoir à rechercher dans le sulfure de carbone sont surtout le soufre dissous et parfois le pétrole.

On prend 10 centimètres cubes du liquide, qu'on verse dans une capsule tarée et on abandonne à l'air ; au bout d'un jour, le sulfure de carbone a totalement disparu. Il peut rester de petits cristaux jaunes de soufre, que l'on pèse. Si ces cristaux

paraissent imprégnés d'un corps huileux, on les en débarrasse en chauffant à 50° pendant une heure et on pèse de nouveau.

Détermination du sulfure de carbone dans l'air. — Cette détermination s'effectue facilement en aspirant les vapeurs de sulfure de carbone mélangées à l'air dans un tube chauffé au rouge, où il y a combustion d'après la formule :

$$CS^2 + 6O = CO^2 + 2SO^2.$$

L'acide sulfureux produit est reconnu et dosé par son action réductive sur l'acide iodique mêlé d'empois d'amidon[1].

Sulfocarbonates. — Le sulfure de carbone en présence des alcalis donne des sulfocarbonates avec des carbonates.

$$3CS^2 + 3KOH = K^2CO^3 + 2K^2CS^3 + 3H^2O.$$

On prépare dans l'industrie le sulfocarbonate de potassium, employé pour combattre le phylloxera, en agitant en vase clos du sulfure de carbone avec une solution concentrée de sulfure de potassium et chauffant vers 50° (Dumas).

On a proposé divers moyens pour déterminer le titre des sulfocarbonates préparés dans l'industrie.

Delachanal et *Mermet* se servent d'un sel de plomb, qui forme un précipité rouge de sulfocarbonate de plomb, se décomposant à l'ébullition en PbS et CS^2; un courant d'air fait passer les vapeurs de CS^2 dans un flacon d'huile, dont l'augmentation de poids fait connaître la proportion de CS^2. Les erreurs ne dépassent pas 0,5 0/0, quand on procède avec tout le soin voulu.

Finot et *A. Bertrand* se fondent sur la transformation du sulfate de zinc dissous en sulfocarbonate de zinc, qu'il suffit de chauffer à 50° ou 60° pour produire une décomposition rapide. Quand la masse est devenue entièrement blanche, on balaye par un courant d'air sec et on pèse.

On a également employé la décomposition des sulfocarbonates par l'acide arsénieux à chaud (David et Rommier), ainsi que la réaction du bisulfite de sodium ou de potassium, en recueillant CS^2 dans un tube gradué (Gélis et Thommeret-Gélis).

1. Bidaud, *Société nationale d'Agriculture*, novembre 1885, p. 651.

Müntz[1] a donné une méthode fondée sur la propriété connue de CS^2 de se dissoudre dans le pétrole, sans qu'il y ait contraction, l'augmentation de volume correspondant exactement au volume de CS^2 qui a été dissous. Il suffit de mesurer cette augmentation et de multiplier par la densité pour avoir le poids de sulfure de carbone.

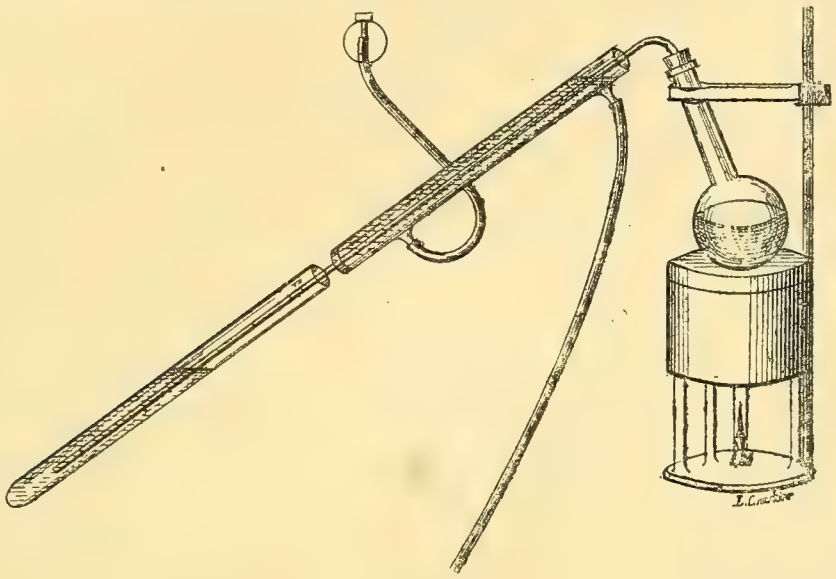

Fig. 75.

L'appareil de Müntz se compose d'un ballon de 500 centimètres cubes (*fig.* 75), fermé avec un bouchon de caoutchouc aussitôt après l'introduction de 30 centimètres cubes (= 42 grammes) de sulfocarbonate de commerce ($d = 1,4$), de 100 centimètres cubes d'eau et de 100 centimètres cubes de sulfate de zinc (solution saturée à froid), ou de sulfate de cuivre, ou enfin de sulfate de plomb récemment précipité, qui rend le dégagement rapide et plus régulier.

Le bouchon porte un long tube de dégagement terminé en pointe fine et dont la première partie est entourée d'un réfrigérant. L'extrémité du tube plonge dans une cloche graduée de 60 centimètres cubes de capacité, divisée en dixièmes de centimètre cube, où l'on a versé par avance 30 centimètres cubes environ de pétrole ordinaire. On a pris note du volume qu'il occupe.

1. *C.R.*, t. XCVI, p. 1430, mai 1883; *Soc. d'Encourag.*, t. X, p. 420, septembre 1883; *Encyclopédie chimique*, IV, p. 75.

En agitant le ballon, on mélange les liquides et on détermine un dégagement de CO^2 et CS^2 ; le gaz CO^2 barbotte dans le pétrole. Quand il ne se dégage plus bien à froid, on chauffe doucement le ballon, en refroidissant le tube par un courant d'eau, et on pousse jusqu'à l'ébullition pour chasser les dernières parties de CS^2 entraîné par la vapeur d'eau. Quand il y a environ 12 à 15 centimètres d'eau condensée dans la cloche graduée, on chauffe davantage, on arrête le courant d'eau et on retire lentement le tube de la cloche graduée, pour faire écouler tout le liquide sous l'action de la vapeur non condensée, mais sans attendre qu'il y ait échauffement de celui-ci par la vapeur d'eau.

On lit le volume total du liquide, on retranche le volume de l'eau condensée, qui se sépare très nettement au fond du tube après quelques minutes ; on ajoute $0^{cc},2$ comme correction, pour tenir compte de la mince couche de pétrole adhérente au tube, et on multiplie le volume final par 1,27, pour avoir le poids de CS^2. L'opération dure de trente-cinq à quarante minutes ; l'erreur ne dépasse pas 0,3 p. 100 de sulfocarbonate.

Il arrive parfois, avec les sulfocarbonates très riches, qu'il se dissolve assez de CS^2 dans le pétrole pour former un mélange plus dense que l'eau, et que la colonne de pétrole se trouve ainsi séparée en deux par l'eau condensée. On doit alors lire d'abord le volume total, puis incliner doucement le tube en le bouchant avec le doigt, de façon à réunir les deux portions du pétrole, enfin remettre en position et attendre un quart d'heure avant de lire le volume de l'eau qui s'est rassemblée au fond du tube gradué.

SÉLÉNIUM

Se = 79

ÉTAT NATUREL

Le sélénium a été découvert par Berzélius, en 1817, dans les résidus de fabrication de l'acide sulfurique provenant d'une usine qui employait le soufre des pyrites de Fahlun (Suède).

C'est une substance rare, jouant dans la nature un rôle analogue à celui du soufre ; elle existe en petite quantité dans certains soufres natifs et dans quelques pyrites de fer et de cuivre, elle forme quelques séléniures métalliques rencontrés dans le Harz, en Norwège, au Mexique et dans la République Argentine.

Parmi les minéraux riches en sélénium, la séléniure de plomb (clausthalite) est le moins rare ; on connaît aussi les séléniures de mercure (tiemannite), de plomb et de mercure (lerbachite), d'argent (naumannite), de plomb et de cuivre (zorgite), de cuivre (berzélianite), de cuivre et d'argent (eucaïrite), de cuivre et de thallium (crookésite).

Les deux sources de sélénium les plus importantes sont aujourd'hui, d'une part, la zorgite, que l'on rencontre en certaine quantité dans la République Argentine, et, d'autre part, les boues déposées dans les bonbonnes de condensation de l'acide chlorhydrique, qui a été fabriqué à l'aide d'acide sulfurique provenant du traitement de certaines pyrites.

PROPRIÉTÉS

Le sélénium affecte, comme le soufre, divers états allotropiques.

On peut distinguer notamment les variétés solubles dans le sulfure de carbone et les variétés insolubles :

1° Le sélénium noir, déposé par l'action de l'air sur les solutions de séléniures alcalins, identique au sélénium grenu, cristallin, obtenu par refroidissement lent du sélénium fondu ; cette variété est insoluble dans le sulfure de carbone ;

2° Le sélénium rouge amorphe, insoluble dans le sulfure de carbone, déposé par l'acide sulfureux ou par électrolyse d'une dissolution d'acide sélénieux au pôle négatif ; il paraît à peu près semblable au sélénium vitreux obtenu par refroidissement brusque ;

3° Le sélénium rouge amorphe, soluble dans le sulfure de carbone, obtenu par décomposition d'une solution d'hydrogène sélénié par la pile au pôle positif, ou par l'action de l'air ;

4° Le sélénium rouge cristallisé, en petits grains d'un rouge foncé, produit par le refroidissement d'une solution de sélénium dans le sulfure de carbone.

Sous ces divers états, il possède des densités variant entre 4,26 et 4,79 et des chaleurs spécifiques différentes.

Le sélénium se ramollit progressivement sous l'action de la chaleur, et ne devient complètement liquide qu'au-dessus de 250°. Il n'a pas non plus de point déterminé de solidification. Il bout vers 665°, d'après Troost, en donnant des vapeurs d'un rouge brun, moins foncées que celles du soufre.

Les vapeurs de sélénium donnent, lorsqu'on les surchauffe, un beau spectre d'absorption avec bandes nombreuses dans le bleu et le violet.

Comme le soufre, il peut fournir un spectre primaire de bandes (t. I, *fig.* 51), s'observant dans la flamme du sélénium et dans celle du gaz mélangé à la vapeur de sélénium ; et un spectre secondaire de lignes (*fig.* 52), quand on emploie la bobine.

La conductibilité électrique du sélénium varie avec la quantité de lumière qu'il reçoit, propriété qui a été utilisée dans le *photophone* et le *radiophone*.

Le sélénium brûle dans un courant d'oxygène avec une flamme bleu livide et se transforme en anhydride sélénieux. Chauffé sur un charbon au moyen du chalumeau, il dégage une odeur de raves pourries.

Chauffé avec de l'acide azotique, il donne de l'acide sélénieux; avec l'eau régale, il donne un mélange d'acides sélénieux et sélénique. Calciné avec du nitre, il fournit du séléniate de potassium.

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU SÉLÉNIUM

On distingue, à côté d'un sous-oxyde hypothétique, auquel on a attribué l'odeur particulière du sélénium qui brûle :

L'anhydride sélénieux SeO^2 et l'acide sélénieux H^2SeO^3;

L'acide sélénique H^2SeO^4.

I. *Anhydride et acide sélénieux.*

Obtenu par la combustion du sélénium dans l'oxygène, il forme des aiguilles blanches qui se volatilisent sans fondre, aux environs de 200°, en produisant des vapeurs d'un jaune verdâtre.

L'anhydride sélénieux se dissout facilement dans l'eau, surtout à chaud, et forme par refroidissement un hydrate blanc cristallisé H^2SeO^3. Ces cristaux deviennent opaques à l'air humide. Sous l'influence de la chaleur, ils se dédoublent en eau et anhydride SeO^2.

L'acide sélénieux en solution est transformé en acide sélénique par les agents d'oxydation, chlore, nitre, peroxyde de manganèse ou de plomb, bichromate de potassium, etc. L'acide sulfureux, le sulfite d'ammonium et les sulfites alcalins le réduisent, surtout à chaud, avec dépôt de sélénium rouge amorphe; plusieurs métaux produisent une réaction analogue. Le sulfate ferreux ne réduit pas l'acide sélénieux, tandis que le clorure stanneux produit un dépôt de sélénium. L'hydrogène sulfuré donne un précipité jaune de sulfure de sélénium seul ou mêlé de soufre.

Caractères des sélénites. — Il y a des sélénites neutres : M^2SeO^3, et des sélénités acides : $MHSeO^3$ et $MHSeO^3 + H^2SeO^3$.

Les sélénites neutres sont généralement très peu solubles

dans l'eau, à l'exception des sélénites alcalins. Par contre, ils se dissolvent bien dans l'acide azotique, sauf cependant les sélénites d'argent et de plomb, qui sont à peine solubles. On peut remarquer que le sélénite de baryum est soluble dans l'acide azotique ou l'acide chlorhydrique.

L'acide sulfhydrique donne un dépôt jaune-citron de sulfure de sélénium dans les solutions neutres ou chlorhydriques, de sélénites.

Le sulfure d'ammonium forme un précipité rouge de sulfure, qui se dissout dans un excès de réactif et se dépose de nouveau par addition d'acide chlorhydrique.

Les réducteurs, en général, décomposent les dissolutions aqueuses ou chlorhydriques en donnant une poudre rouge cinabre de sélénium libre. On emploie rarement le fer, le zinc, le protochlorure d'étain, mais habituellement l'acide sulfureux ou les sulfites ; la précipitation, très lente en solution étendue, exige encore plusieurs heures en solution concentrée, pour être bien complète. Le précipité, d'abord volumineux et rouge, se contracte beaucoup et devient presque noir par ébullition prolongée ; il peut être lavé à l'air sans altération, soit à l'eau pure, soit à l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique ; la dessiccation se fait aussi sans qu'il soit altéré.

II. *Acide sélénique.*

Cet acide ne se forme qu'en présence d'alcalis, sous l'influence d'oxydants de voie humide (chlore seul ou chlore et potasse) ou de voie sèche (fusion avec nitre et carbonate de sodium).

Isolé, le composé H^2SeO^4 peut être chauffé jusqu'à 280° ; mais, au-delà, il se décompose en $SeO^2 + O + H^2O$. Sa dissolution dans l'eau peut être acidifiée par l'acide chlorhydrique sans décomposition ; mais l'acide chlorhydrique concentré, vers 100°, donne lieu à un dégagement de chlore, avec réduction de l'acide sélénique en eau et acide sélénieux. Il est également réduit par l'hydrogène sulfuré, mais lentement et en solution concentrée seulement, avec formation d'acide sélé-

nieux d'abord, puis de sulfure de sélénium; cette réaction est, d'ailleurs, souvent incomplète et trop lente pour servir pratiquement à précipiter le sélénium.

Caractères des séléniates. — Les sels neutres ont pour formule générale M^2SeO^4.

Les séléniates alcalins sont seuls bien solubles dans l'eau ; ceux de baryum et de strontium sont peu solubles dans l'acide azotique étendu, mais bien moins insolubles que les sulfates.

L'acide chlorhydrique concentré décompose, vers 100°, tous les séléniates avec dégagement de chlore, ce qui les distingue nettement des sulfates.

L'acide sulfhydrique transforme les séléniates dissous en sulfosels, que l'acide chlorhydrique décompose en formant de l'hydrogène sulfuré, du soufre et du sulfure de sélénium. Agissant sur une solution acidifiée par l'acide chlorhydrique, l'hydrogène sulfuré ne détermine pas la réduction de l'acide sélénique.

Il en est de même de l'acide sulfureux et des sulfites alcalins. La réduction ne se produit, que si, par ébullition avec l'acide chlorhydrique concentré, on a préalablement transformé l'acide sélénique en acide sélénieux.

Cette réaction peut servir à reconnaître dans une dissolution la présence de l'un ou de l'autre acide du sélénium :

1° On acidifie légèrement par l'acide chlorhydrique, on ajoute du sulfite d'ammonium et on chauffe à l'ébullition en remettant de l'eau ; l'acide sélénieux seul est décomposé.

2° On concentre la solution claire restante, décantée ou filtrée. On fait bouillir après addition d'acide chlorhydrique concentré ; il y a dégagement de chlore, si la solution renfermait de l'acide sélénique. Chauffant ensuite avec de l'acide sulfureux ou un sulfite, on voit se former un nouveau dépôt rouge de sélénium.

Acide sélénhydrique H^2Se.

Gaz incolore d'une odeur ressemblant un peu à celle de l'acide sulfhydrique, mais irritant fortement les muqueuses;

au bout de peu de temps, il excite la toux et provoque des coryzas et des maux de tête violents.

Sa densité est égale à 2,8 environ; il appartient au groupe des gaz combustibles, absorbables par la potasse. Il brûle avec une flamme rougeâtre en formant un dépôt de sélénium rouge brun. Sa présence dans un mélange gazeux est incompatible avec celle du chlore ou de ses composés oxygénés, du cyanogène, du gaz ammoniac et de l'anhydride sulfureux avec vapeur d'eau.

On peut l'analyser en le faisant réagir à chaud sur l'étain, auquel le sélénium se combine. L'hydrogène reste libre sans changement de volume.

RECHERCHE DU SÉLÉNIUM

Tous les composés du sélénium sont facilement reconnaissables au chalumeau. Chauffés sur le charbon, à la flamme réductive, ils donnent des vapeurs qui répandent une odeur fétide caractéristique, rappelant le raifort ou les choux pourris. Ce caractère se manifeste également, quand on chauffe ces composés avec les réactifs ordinaires du chalumeau, soude, borax ou sel de phosphore.

La flamme est, en outre, colorée en bleu d'azur.

L'enduit de réduction (à la flamme du Bunsen) est rouge brique ou rouge cerise, soluble dans l'acide sulfurique concentré.

L'enduit d'oxydation est blanc, il devient rouge par réduction du sélénium au contact du protochlorure d'étain.

Si l'on chauffe au feu réducteur avec de la soude, et qu'on mouille d'eau sur une lame d'argent, on a une tache noire ou brun foncé de séléniure.

DOSAGE DU SÉLÉNIUM

1° *Dans les sélénites.* — S'ils sont en dissolution et acidifiés par l'acide chlorhydrique, on ajoute du sulfite d'ammonium en solution concentrée, on laisse en fiole bouchée au moins douze heures pour obtenir la réduction, puis on chauffe longtemps

vers 60°, seulement pour éviter toute perte de chlorure de sélénium ou d'acide sélénieux et pour rassembler et faire déposer le précipité d'abord volumineux de sélénium ; on reçoit sur un filtre taré, on lave à l'eau bouillante, sèche à 100° et pèse.

On est obligé d'employer l'acide sulfureux au lieu du sulfite d'ammonium, quand on doit doser ensuite les alcalis; il faut alors le faire arriver à plusieurs reprises dans la liqueur.

Quand les sélénites sont très peu solubles ou insolubles (sélénites de baryum, de strontium, de plomb) ; on les transforme en sélénites alcalins par chauffage prolongé (12 heures à près de 100°) avec 10 parties de carbonate de sodium, on décante, on lave à l'eau bouillante et on continue de même. Mais, comme il y a beaucoup d'alcali, le sélénium en entraîne dans sa précipitation ; il faut redissoudre par de l'eau régale très peu azotique, puis expulser complètement l'acide azotique et précipiter par le sulfite d'ammonium.

2° *Dans les séléniates.* — On concentre d'abord la dissolution, assez lentement pour ne pas avoir de perte (surtout si la liqueur est acide et contient de l'acide sélénieux) ; on ajoute de l'acide chlorhydrique concentré et on chauffe jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de chlore. La réduction en acide sélénieux n'est bien complète que si les dissolutions sont très concentrées. Pour éviter, dans ces conditions, une perte de sélénium volatilisé à l'état de chlorures, il est bon d'ajouter de l'acide sulfurique en excès avant de procéder à l'évaporation. On ajoute alors, comme plus haut, du sulfite d'ammonium, on laisse agir et on chauffe vers 60° ; finalement on pèse le sélénium. Il faut quelquefois, afin d'enlever les bases entraînées, redissoudre par l'eau régale chlorhydrique, chasser l'acide azotique et précipiter de nouveau par du gaz sulfureux ou par du sulfite d'ammonium.

Les séléniates insolubles doivent être préalablement transformés en séléniates dissous par ébullition prolongée avec 9 ou 10 parties de carbonate de sodium.

3° *Dans un mélange de sélénites et de séléniates.* — On appli-

que le procédé indiqué plus haut (p. 477) pour reconnaître qualitativement les deux acides : en liqueur faiblement acidifiée par HCl seul, on réduit l'acide sélénieux par le sulfite d'ammonium à chaud et on recueille le sélénium réduit ; on concentre, on chauffe vers 100° avec un excès de HCl, pour réduire l'acide sélénique, puis on décompose par le sulfite d'ammonium et on recueille la seconde partie du sélénium.

Séparation du sélénium et du soufre. — On attaque les minéraux qui les contiennent et on arrive à une dissolution contenant en général de l'acide sélénique et de l'acide sulfurique, on divise la liqueur en deux portions égales :

1° Sur l'une, on dose SeO^2 en chassant d'abord l'acide azotique par évaporation lente avec de l'acide chlorhydrique en excès, ce qui exige des précautions pour n'avoir pas de perte sensible de SeO^2 volatil, puis on réduit par le sulfite d'ammonium, comme en l'absence d'acide sulfurique.

2° Sur l'autre moitié on dose l'acide sulfurique, suivant la méthode ordinaire par le chlorure de baryum ; seulement on a soin de faire chauffer plusieurs heures à 100° avec HCl, de décanter et de reprendre par l'acide chlorhydrique étendu. On fait chauffer ainsi à 4 ou 5 reprises ; comme, malgré ces précautions, le sulfate de baryum a dû néanmoins entraîner un peu de séléniate et peut-être aussi d'azotate, il faut le purifier en le chauffant au rouge sombre, puis le reprenant par l'acide chlorhydrique concentré à 100°. On étend d'eau, filtre, calcine et pèse le sulfate de baryum.

Si l'attaque du minéral a été faite en présence d'alcalis, par voie sèche, ou par la potasse et le chlore, il faut réduire l'acide sélénique par ébullition prolongée avec l'acide chlorhydrique concentré, ce qui expose à des pertes de chlorure de sélénium. On achève comme ci-dessus.

ANALYSE DES MINERAIS DE SÉLÉNIUM

Attaque par le chlore. — *Voie sèche.* — Une méthode générale est basée sur la transformation des séléniures en chlorures par l'action d'un courant de chlore sec.

Le minerai pulvérisé est placé dans une boule de verre peu fusible, traversée par un courant de chlore sec et communiquant avec un tube en U à plusieurs renflements, contenant un peu d'eau.

Sous l'action d'une chaleur modérée, les séléniures se transforment en chlorures fixes ou volatils; tandis que le chlorure de sélénium passe dans le tube en U et s'y transforme en acide sélénique.

Le contenu du tube et les eaux de lavage sont portés à l'ébullition en présence d'acide chlorhydrique; le chlore se dégage, et l'acide sélénique est ramené à l'état d'acide sélénieux :

$$H^2SeO^4 + 2HCl = H^2SeO^3 + H^2O + 2Cl.$$

Finalement le sélénium est réduit par un sulfite alcalin. On chauffe, pour réunir le dépôt de sélénium, que l'on recueille sur filtre taré, on lave, sèche à 100° et pèse.

Les chlorures métalliques entraînés restent en solution et les métaux peuvent être dosés par les méthodes ordinaires, après la séparation du sélénium. Dans le cas particulier de la présence du mercure, il convient de précipiter l'acide sélénique par le chlorure de baryum, dont on éliminerait ensuite l'excès par addition d'acide sulfurique, puis de précipiter le chlorure de mercure par un formiate. On peut également étendre la solution d'une grande quantité d'eau, ajouter de l'acide phosphoreux, puis abandonner au repos; le protochlorure de mercure est seul précipité; l'acide sélénieux n'est pas altéré, on filtre et on réduit par un sulfite.

Voie humide. — L'attaque des séléniures peut être également conduite par voie humide, comme celle des sulfures. Le minerai en poudre fine est mis en suspension dans une solution de potasse et traité à chaud par un courant de chlore. L'alcali ne doit pas être entièrement saturé. On filtre pour éliminer les oxydes insolubles. Le filtratum, sursaturé d'acide chlorhydrique, est chauffé quelque temps à l'ébullition pour réduire l'acide sélénique, et le sélénium est ensuite précipité par un sulfite alcalin ou par l'acide sulfureux.

Attaque par l'acide azotique. — Elle peut être réalisée facilement avec un grand nombre de séléniures ; on évapore doucement, pour chasser entièrement l'acide azotique, et dans ce but, il est bon d'ajouter de l'acide sulfurique en léger excès pour éviter d'aller jusqu'à sec ; on laisse refroidir, on reprend par de l'eau et de l'acide chlorhydrique, on chauffe et on traite par un courant de gaz sulfureux, qui précipite le sélénium.

Lorsque la présence de l'argent est soupçonnée, le produit de l'attaque par l'acide azotique est, après évaporation, repris par l'eau, puis par l'ammoniaque. Le résidu est examiné à part. La liqueur filtrée, acidifiée par HCl, abandonne le chlorure d'argent. La solution est évaporée doucement avec de l'acide chlorhydrique en excès, pour chasser les dernières trace d'acide azotique, puis étendue d'eau, et le sélénium est précipité par l'acide sulfureux. Le cuivre peut être ensuite isolé sous forme de sulfocyanure. Après ébullition en présence d'acide azotique, les autres métaux sont séparés par les méthodes ordinaires.

TELLURE

Te = 125

ÉTAT NATUREL

Le tellure a été découvert, en 1782, par Müller de Reichenstein et caractérisé par Klaproth, en 1798. C'est surtout à Berzélius que l'on doit la connaissance de ses propriétés et de celles de ses composés.

Il est rare; on le rencontre à l'état natif ou sous forme de tellurures de bismuth (tétradymite), de plomb (altaïte), d'or (calavérite), d'or et d'argent (sylvanite, krennerite, petzite), d'argent (hessite) et de mercure (coloradoïte).

On n'en connaît l'existence que dans un petit nombre de contrées : la Transylvanie, où ont été rencontrés les premiers échantillons analysés par Klaproth, la Hongrie, l'Asie Mineure (Kara-Hissar); la Virginie et la Californie (Calaveras); enfin l'Australie occidentale, où se fait une exploitation très importante des tellurures d'or et d'argent dans la région de Kalgoorlie[1].

PROPRIÉTÉS

Le tellure est d'un blanc éclatant et présente l'aspect d'un métal cristallin; sa densité est 6,25; il conduit la chaleur et l'électricité; il fond vers 500° et peut être distillé à une température plus élevée, dans un courant d'hydrogène. Sa vapeur est jaune d'or; elle donne un spectre d'absorption formé de

1. Gascuel, Kuss; *Annales des mines*, 1889 et 1901; — A. Carnot, *Comptes rendus*, 3 juin 1901.

bandes allant du jaune au violet; brûlant dans l'hydrogène, elle fournit un spectre primaire de bandes (t. I, p. 130); l'étincelle électrique donne un spectre secondaire de lignes (t. I, p. 118, 131 et 141).

On n'a pas observé avec le tellure de modifications allotropiques, comme en présentent le soufre et le sélénium; chauffé à l'air au rouge sombre, il brûle avec une flamme d'un bleu verdâtre en produisant des vapeurs blanches épaisses d'anhydride tellureux et une odeur acide spéciale.

L'acide chlorhydrique ne l'attaque pas. L'acide sulfurique concentré et froid le dissout sans altération en se colorant en rouge. Cette dissolution fournit, par addition d'eau, un dépôt de tellure. A chaud, il se dégage de l'anhydride sulfureux et il se forme de l'acide tellureux qui cristallise par refroidissement; l'acide azotique le transforme en acide tellureux; l'eau régale produit un peu d'acide tellurique.

La fusion avec l'azotate de potassium le transforme complètement en acide tellurique; la potasse et son carbonate donnent un mélange de tellurure et de tellurite. Il ne se dissout que faiblement dans une solution bouillante de cyanure de potassium, tandis que le sélénium, dans les mêmes conditions, serait entièrement dissous.

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU TELLURE

On connaît un anhydride et un acide tellureux : TeO^2 et H^2TeO^3; un anhydride et un acide telluriques : TeO^3 et H^2TeO^4.

I. *Anhydride* et *acide tellureux*.

L'anhydride tellureux est blanc, fusible au rouge faible en gouttelettes jaunes, volatil seulement au rouge vif et surtout dans un courant de gaz. Il est peu soluble dans l'eau, dans l'acide azotique et dans l'ammoniaque, mais facilement soluble dans l'acide chlorhydrique ou dans la potasse. Les solutions acides (et principalement la solution azotique) donnent, par addition d'eau, un précipité blanc volumineux d'acide tellu-

reux. La dissolution d'acide tellureux dans l'acide chlorhydrique, précipitée par l'eau froide, laisse déposer un chlorhydrite tellureux, $TeO^2 3HCl$, facilement soluble dans les acides. Chauffée vers 40°, la dissolution fournit un autre composé TeO^2HCl beaucoup moins aisément soluble aux acides ; au-dessus de 90°, il se fait un oxychlorure anhydre fondu $Te^2O^2Cl^2$, et plus haut un mélange de Te^2Cl^4 et de TeO^2.

Les alcalis donnent, dans les solutions acides, un précipité blanc d'hydrate, facilement soluble dans un excès du réactif et un tellurite.

L'acide sulfhydrique donne, dans une solution chlorhydrique, un précipité *brun* de sulfure de tellure TeS^2, dont l'aspect rappelle celui du sulfure d'étain SnS ; ce précipité est soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque, dans les sulfures alcalins et plus lentement dans les alcalis et l'ammoniaque.

L'acide sulfureux et les sulfites alcalins, le chlorure stanneux et le zinc réduisent la dissolution chlorhydrique de TeO^2 et produisent un précipité *noir* de tellure. La chaleur favorise le dépôt, surtout avec les sulfites.

Ces divers caractères se retrouvent dans les tellurites ; presque tous ces sels, à l'exception des tellurites alcalins, sont insolubles ou très peu solubles dans l'eau.

II. *Anhydride* et *acide tellurique*.

L'anhydride se produit en chauffant l'acide tellurique au-dessous du rouge. Il est insoluble dans l'eau bouillante et dans l'acide chlorydrique froid ; cet acide le décompose à chaud avec dégagement de chlore.

L'acide tellurique est soluble dans l'eau et peut s'obtenir en gros cristaux $H^2TeO^4 + 2H^2O$; il est décomposé par l'acide chlorhydrique et ramené à l'état d'acide tellureux avec dégagement de chlore, surtout en solution concentrée et sous l'influence de la chaleur ; la solution peut alors être précipitée par addition d'eau, s'il n'y a pas trop d'acide chlorhydrique.

L'acide sulfhydrique donne, par digestion prolongée en flacon fermé, un dépôt de sulfure de tellure TeS^3 de couleur brun

clair miroitant. L'action est trop lente et trop incomplète pour être utilisée quantitativement.

Il paraît y avoir plusieurs séries de tellurates ; ceux des alcalis sont probablement seuls solubles dans l'eau, mais tous sont solubles dans l'acide chlorhydrique, soit à froid, soit surtout à chaud ; dans ce dernier cas, il y a réduction en acide tellureux.

Les tellurates sont transformés par l'hydrogène sulfuré ou par le sulfhydrate d'ammoniaque en sulfosels, décomposables par l'acide chlorhydrique avec dépôt de sulfure (TeS^3 probablement).

Acide tellurhydrique H^2Te

Gaz incolore, dont l'odeur rappelle celle de l'acide sulfhydrique ; densité = 4,5 environ.

Appartient au groupe des gaz combustibles absorbables par la potasse. Il brûle avec une flamme bleue en formant un dépôt de tellure noir. Sa présence dans un mélange gazeux exclut celle du chlore ou de ses composés oxygénés, du cyanogène, du gaz ammoniac et de l'anhydride sulfureux avec vapeur d'eau.

Il peut être analysé par décomposition à l'aide de l'étain, sous l'influence de la chaleur. L'hydrogène reste libre, le tellure se combine au métal, et le volume gazeux ne change pas.

Recherche du tellure

Les composés du tellure, chauffés dans la flamme de réduction supérieure du *bec Bunsen*, donnent une coloration bleu terne surmontée d'une flamme verte. Il n'y a pas d'odeur dégagée, à moins que la substance ne renferme quelques traces de sélénium.

L'enduit de réduction est noir, donnant une solution rouge carmin avec l'acide sulfurique concentré légèrement chauffé.

L'enduit d'oxydation est blanchâtre, mais noircit au contact d'un réducteur, tel que le protochlorure d'étain.

Au *chalumeau*, les tellurures sont rapidement oxydés à la

flamme extérieure, même sur le charbon. On obtient alors, à la flamme *réductive*, une *auréole blanche*, par suite de volatilisation et de réoxydation du tellure. Si on chauffe avec la soude, à la flamme réductive, on forme du tellurure de sodium, qui, humecté d'eau, produit sur l'argent une tache noire, et par HCl peut donner l'odeur de l'hydrogène telluré avec dépôt de tellure, s'il y en a une assez grande quantité.

Avec le borax ou le sel de phosphore, les deux acides du tellure donnent des perles transparentes à la flamme extérieure et une auréole de TeO^2; sur le charbon, à la flamme intérieure. Chauffés dans le tube, les acides isolés fondent et donnent un sublimé blanc non cristallin de TeO^2, l'acide et l'anhydride telluriques étant décomposés au rouge sombre et ramenés à l'état d'anhydride tellureux.

Ce sont là des réactions caractéristiques pour les acides du tellure, qu'on pourrait, à d'autres égards, confondre avec AS^2O^3, AS^2O^5 et Bi^2O^3.

DOSAGE DU TELLURE

1° *Dans les tellurites.* — On procède ordinairement par réduction au moyen de l'acide sulfureux ou d'un sulfite alcalin.

La dissolution doit être concentrée d'avance, afin que la précipitation se fasse rapidement et complètement; elle doit être assez fortement acidifiée par l'acide chlorhydrique; il importe, au contraire, qu'elle ne renferme pas dutout d'acide azotique, dont l'action sur le précipité est facile et qui rendrait le dépôt incomplet. Si la liqueur renferme de l'acide azotique, on y verse un peu d'acide sulfurique et on chauffe au-dessus de 100° jusqu'à disparition de toute vapeur nitreuse. On laisse refroidir, on reprend par de l'acide chlorhydrique et de l'eau, on chauffe, puis on fait arriver un courant de gaz sulfureux ou bien on ajoute du sulfite d'ammonium pour réduire l'acide tellureux.

La liqueur se colore d'abord en bleu, puis le tellure se précipite en gros flocons, qui tombent vite au fond du vase, et la

liqueur redevient limpide, tout en conservant l'odeur d'acide sulfureux.

On doit laver par décantation et remplacer la liqueur acide par de l'eau bouillie, afin que le tellure ne soit pas altéré par l'air au contact de l'acide. On filtre et on achève le lavage à l'eau bouillie. On sèche rapidement et on pèse sur le filtre, qui a été taré d'avance.

100 parties de tellure correspondent à 125,6 d'anhydride tellureux TeO^2.

Pour les tellurites insolubles, il faut transformer d'abord par ébullition prolongée avec une solution de carbonate de sodium et filtrer. On acidifie par HCl et on réduit par SO^2 afin de précipiter le tellure, qu'on lave bien pour le purifier des alcalis avant de le sécher.

2° *Dans les tellurates.* — Souvent, dans l'analyse des minéraux tellurés, on a transformé le tellure en acide tellurique par la potasse et le chlore. Il importe alors de le ramener à l'état d'acide tellureux.

On y réussit en concentrant la liqueur avec de l'acide chlorhydrique en excès ; mais, pour éviter des pertes sensibles par volatilisation, il est utile d'ajouter une certaine quantité d'acide sulfurique avant de chauffer.

Lorsque tout dégagement de chlore a cessé, on reprend par l'acide chlorhydrique étendu, on achève la réduction par l'acide sulfureux ou le sulfite d'ammonium, on lave, sèche et pèse le tellure.

100 parties de tellure correspondent à 138,4 d'anhydride tellurique TeO^3.

Tellure et soufre. — Dans l'analyse des minéraux contenant à la fois des tellurures et des sulfures, on peut avoir à doser les deux corps, ordinairement transformés en acides tellurique et sulfurique par la potasse et le chlore. On partage en deux moitiés la liqueur ; sur l'une, on dose le tellure, sans que l'acide sulfurique apporte de difficulté ; sur la seconde, on cherche à doser l'acide sulfurique, ce qui est rendu difficile par la présence de l'acide tellurique, dont le sel barytique n'est pas très soluble ;

il faut surtout éviter la réduction en acide tellureux, parce que le tellurite de baryum est presque insoluble. On acidifie peu à peu par l'acide chlorhydrique faible sans échauffer sensiblement la liqueur et on verse du chlorure de baryum; on laisse rassembler lentement à température ordinaire et on lave par décantation à froid. On doit ensuite purifier le précipité, qui a dû entraîner du tellurate de baryum et, du sulfate alcalin et autres sels, en traitant plusieurs fois par de l'acide azotique un peu concentré et chaud, et ensuite par l'eau pure.

Tellure et sélénium. — La difficulté est bien plus grande encore pour doser successivement le tellure et le sélénium, qui se trouvent quelquefois ensemble dans les minéraux.

En général, on les sépare l'un et l'autre des métaux par le sulfhydrate; puis on précipite les sulfures de tellure et de sélénium par l'acide chlorhydrique. Après les avoir redissous par la potasse et le chlore, on acidifie peu à peu par l'acide azotique, on chauffe doucement et on verse de l'azotate de baryum. Il se forme ainsi un précipité de sulfate et de séléniate de baryum avec un peu de tellurate; le sulfate se dépose assez mal en liqueur azotique, mais on évite l'emploi de l'acide chlorhydrique, qui pourrait déterminer une réduction partielle et produire un tellurite presque insoluble et un sélénite assez soluble. On reçoit sur un filtre, sèche, porphyrise et traite par l'acide azotique étendu, afin d'enlever le tellurate. Pour éviter la dissolution d'un peu de séléniate, il ne faut pas prolonger les lavages.

Dans la liqueur, on dose le tellure en traitant par l'ammoniaque, le sulfhydrate et l'acide chlorhydrique, puis dissolvant le précité ou du moins le tellure contenu par l'eau régale très peu azotique, chassant entièrement l'acide azotique et réduisant par l'acide sulfureux ou le sulfite d'ammonium.

Le précipité de sulfate et de séléniate de baryum est décomposé par ébullition avec du carbonate de sodium; on filtre, acidifie par l'acide chlorhydrique et précipite par l'ammoniaque, le sulfhydrate et l'acide chlorhydrique, on redissout par l'eau

régale très chlorhydrique, on chasse entièrement l'acide azotique et on précipite le sélénium par l'acide sulfureux. On ne peut ainsi compter que sur des dosages approchés.

La *séparation du tellure et du sélénium* peut s'obtenir d'une façon assez nette par un autre procédé, qui a été indiqué par *Berzélius* et perfectionné par *Rose*. Il consiste à les convertir en tellurure et séléniure de potassium qu'on dissout dans l'eau et qu'on soumet à l'action de l'air, pour faire déposer le tellure seul.

Les deux métalloïdes, qui ont été précipités ensemble et quelquefois avec un peu de soufre, sont fondus avec 8 à 10 parties de cyanure de potassium, dans un matras à long col en verre peu fusible, d'où l'air a été balayé par un courant d'hydrogène, que l'on maintient ensuite pendant la fusion et le refroidissement de la matière. On reprend la masse fondue par l'eau, qui forme une dissolution rouge de tellurure, de séléniocyanure et de sulfocyanure de potassium. La liqueur, traversée lentement par un courant d'air, abandonne tout le tellure, qui se dépose dans l'espace d'une heure ou deux, tandis que le séléniocyanure alcalin reste sans décomposition, ainsi que le sulfocyanure. En chauffant la solution filtrée, on transforme le séléniocyanure en séléniure de potassium, et, lorsqu'on la traite après refroidissement par l'acide chlorhydrique, on précipite le sélénium seul, le soufre restant dans la solution.

Oppenheim[1] a indiqué une autre méthode : traiter le mélange de soufre, sélénium et tellure par ébullition avec une solution concentrée de cyanure de potassium. Il y a dissolution du soufre et du sélénium à l'état de sulfure et séléniure, avec très peu d'acide tellureux, formant un tellurite alcalin, tandis que la presque totalité du tellure reste insoluble. On filtre et lave. Dans la partie filtrée, on décompose le séléniure par l'acide chlorhydrique pour précipiter le sélénium, puis on fait agir l'acide sulfureux ou le sulfite d'ammonium pour réduire le tellurite et faire déposer le reste du tellure.

1. *Journ. für prakt. Chem.*, t. LXX, p. 266.

ANALYSE DES MINERAIS DE TELLURE

Voie sèche. — *Attaque par le chlore.* — Le dispositif est le même que celui recommandé pour les minerais de sélénium.

L'échantillon pulvérisé est placé dans une boule de verre peu fusible, traversée par un courant de chlore sec et mise en relation avec un tube absorbeur contenant de l'eau.

Il se forme presque toujours un mélange de bichlorure et de tétrachlorure de tellure. Le premier donne avec l'eau du tellure libre et de l'acide tellureux; le second fournit de l'acide tellurique. Le liquide de condensation sera donc acidifié par l'acide sulfurique et chauffé avec l'acide chlorhydrique, en concentrant peu à peu pour décomposer l'acide tellurique, puis réduit par le gaz sulfureux. Le tellure insoluble est après repos de douze heures, recueilli sur un filtre taré, lavé à l'eau bouillie et pesé après dessiccation.

La recherche du sélénium dans le précipité de tellure peut être faite par l'une des méthodes indiquées ci-dessus.

Ce procédé de séparation du tellure réussit bien avec la plupart des métaux. Pour l'isoler du mercure, il faut étendre d'eau la liqueur, puis réduire à froid le sel mercurique par l'acide phosphoreux. Au bout de vingt-quatre heures au moins le protochlorure de mercure est séparé par filtration, et le tellure est réduit à son tour par l'acide sulfureux dans la liqueur chauffée à 100°.

Voie humide. — 1° *Attaque par le chlore.* — Le minerai en poudre fine est mis en suspension dans une solution concentrée de potasse et soumis à l'action d'un courant de chlore. Après avoir étendu d'eau, les oxydes insolubles sont éliminés par filtration, tandis que les acides sulfurique, tellurique, etc., unis à la potasse passent en solution. On chauffe vers 100° avec un excès d'acide chlorhydrique, aussi longtemps qu'il se dégage du chlore. Finalement, on réduit par l'acide sulfureux.

2° *Attaque par l'eau régale.* — On traite le minerai par l'eau

régale, puis on étend d'eau, après avoir ajouté de l'acide tartrique. Dans le liquide filtré on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré en saturant peu à peu et incomplètement par de l'ammoniaque.

Les sulfures précipités sont mis en digestion dans le sulfure d'ammonium ; la solution obtenue est reprécipitée par l'acide chlorhydrique. Après lavage, on redissout les sulfures dans une eau régale très chlorhydrique, on évapore doucement pour chasser tout l'acide azotique, on étend d'eau après addition d'acide tartrique. Un courant de gaz sulfureux précipite : or et tellure.

Les deux éléments sont séparés par l'acide azotique, qui ne dissout que le tellure à l'état d'acide tellureux.

On évapore à sec avec de l'acide sulfurique, on reprend par l'acide chlorhydrique étendu et l'on réduit finalement par l'acide sulfureux pour précipiter et doser le tellure.

Remarque. — Le dosage du tellure et des métaux précieux dans le tellure natif ou les tellurures simples d'or et d'argent se fait très simplement en attaquant par l'acide azotique, qui laisse l'or seul inaltéré.

Après avoir chassé l'excès d'acide azotique par évaporation et repris par l'eau on précipite et dose l'argent par l'acide chlorhydrique ; on évapore avec un excès de cet acide et un peu d'acide sulfurique, afin d'éliminer tout l'acide azotique, puis on étend d'eau chlorhydrique et on précipite le tellure à l'aide du gaz sulfureux.

GERMANIUM

Ge = 72,32

Le germanium a été découvert en 1886 par Winkler[1], dans un minerai d'argent riche et d'apparence particulière, trouvé dans la mine Himmelfürst, à Freiberg, et que Weisbach avait reconnu comme une nouvelle espèce minérale, nommée par lui *argyrodyte*.

L'analyse répétée donnait de 73 à 75 0/0 d'argent, 17 à 18 0/0 de soufre, et laissait toujours une perte de 6 à 7 0/0; cela conduisit Winkler a faire une série de recherches qui aboutirent à la découverte de ce nouvel élément, de propriétés assez voisines de celles de l'antimoine, mais comparable à certains égards au sélénium et au tellure.

On a recueilli dans la mine un poids de 325 kilogrammes d'argyrodite formant une sorte d'amas; on estime le germanium contenu à 30 kilogrammes.

L'analyse a donné :

Argent	74,72
Germanium	6,93
Soufre	17,13
Fer	0,66
Zinc	0,22
Mercure	0,31
	99,97

1. Note du 6 février 1886 à la *Société chimique allemande*.

Extraction. — Le minerai, pulvérisé finement, est mélangé avec son poids de carbonate de sodium calciné et de fleur de soufre, chauffé au rouge dans un creuset de Hesse et maintenu en fusion pendant une heure; on coule dans un creuset de fer, on pulvérise la masse encore chaude et on épuise par l'eau bouillante. Le résidu contenant encore du germanium est soumis une seconde fois au même traitement.

Les liqueurs chargées de sulfure de sodium tiennent en dissolution la sulfure de germanium avec ceux d'arsenic et d'antimoine provenant des minéraux qui accompagnent l'argyrodite.

On neutralise exactement par l'acide sulfurique étendu, en se fondant sur un essai alcalimétrique effectué sur une petite quantité de liquide. On précipite ainsi les sulfures d'arsenic et d'antimoine, s'il y en a, avec du soufre ; le germanium reste dissous entièrement, pourvu que l'acidité de la liqueur soit très faible. On filtre, on ajoute HCl aussi longtemps qu'il produit un trouble en même temps qu'on sature d'hydrogène sulfuré. Il se fait un précipité blanc, volumineux, de sulfure de germanium, qu'on recueille au bout de vingt-quatre heures sur un filtre; on lave à l'eau chargée d'acide sulfurique et contenant 1/4 de HCl, on termine le lavage avec de l'alcool chargé d'hydrogène sulfuré jusqu'à élimination complète de HCl, pour éviter plus tard des pertes par volatilisation du chlorure de germanium.

Le sulfure est séché, puis grillé, par petites portions, à temrature modérée, et chauffé avec de l'acide azotique concentré.

L'oxyde formé est porté au rouge, pour volatiliser l'acide sulfurique qui s'est formé, puis mis en digestion dans de l'ammoniaque concentrée, à plusieurs reprises, enfin desséché et calciné. On a ainsi l'oxyde de germanium, qu'on purifie en le transformant en fluogermanate de potassium insoluble.

On précipite par du zinc métallique le peu de germanium qui a pu passer dans les liqueurs pendant le traitement.

PROPRIÉTÉS

L'oxyde ainsi obtenu se réduit facilement dans l'hydrogène et fournit une substance métallique pulvérulente, fusible vers 900°, qui ne se volatilise pas à 1.300° ; on peut obtenir le germanium en régule en se servant d'un fondant. Il cristallise très aisément en cristaux du système régulier ; sa coloration est un peu grise, son éclat vif; il est très fragile. Sa densité est 5,47 à 20°.

Au chalumeau, il donne sur le charbon une auréole blanche et de la fumée.

Il n'est pas attaqué par l'acide chlorhydrique, mais facilement par l'eau régale ; il est transformé en oxyde par l'acide azotique et ne s'oxyde pas à l'air, ni à l'humidité.

Oxydes. — Par grillage à l'air ou par l'action de l'acide azotique, il se forme un oxyde germanique GeO^2.

Par l'action des alcalis sur le chlorure $GeCl^2$, il se fait un hydrate germaneux GeO, H^2O, qu'est jaune à froid ; il devient oxyde anhydre, quand on le calcine dans un courant de gaz carbonique.

Il est soluble seulement dans les hydracides et forme notamment un chlorure $GeCl^2$, qui, traité par les alcalis ou les carbonates alcalins, donne un précipité jaune à froid et rouge à chaud ; par l'hydrogène sulfuré un précipité rouge brun. La dissolution de protochlorure est un réducteur énergique.

L'oxyde germanique GeO^2, obtenu comme plus haut, est une poudre blanche, dense (4,70 à 18°,5), non décomposable par la chaleur, peu soluble dans l'eau (1/248 de métal à 20°, 1/69 à 100°) ; la solution est acide.

L'oxyde GeO^2 est peu soluble dans les acides, mais bien soluble dans les alcalis et les carbonates alcalins, surtout par fusion. La solution précipite par les acides, quand elle est concentrée.

Sulfures. — Il existe deux sulfures GeS et GeS^2.

Le protosulfure GeS s'obtient, quand on chauffe du bisulfure au rouge dans un courant lent de gaz carbonique ou mieux d'hydrogène. Il se fait un dégagement d'hydrogène sulfuré et des cristaux tabulaires minces, à transparences rouges et jaunes, de GeS.

Si l'on chauffe trop fortement ou avec un courant trop vif d'hydrogène, il y a réduction en germanium métallique (cristaux octaédriques).

Le protosulfure de germanium est fusible en un liquide noir et volatil ; il se dissout dans les alcalis caustiques, et la liqueur, décomposée par l'acide chlorydrique, donne un précipité plus brun et moins orangé que Sb^2S^3, un peu soluble dans l'eau (1/400). Ce sulfure amorphe est soluble dans HCl chaud et dans le sulfhydrate d'ammoniaque, tandis que le sulfure cristallisé ne l'est pas.

Le bisulfure GeS^2 se prépare en traitant par l'hydrogène sulfuré une solution acide de GeO^2 ou en décomposant le sulfosel par un acide. Il importe qu'il y ait une quantité notable d'acide libre. L'hydrogène sulfuré ne précipite pas la dissolution d'oxyde dans l'eau. L'acide acétique ne détermine pas non plus la précipitation ; mais quelques gouttes d'un acide minéral la font commencer après quelques minutes ; elle se continue plusieurs heures avec 1/10 de volume de HCl concentré ; elle est plus rapide avec 1/3 de volume. Pour le lavage, il faut employer de l'eau contenant de l'acide chlorhydrique ou sulfurique en même temps que de l'hydrogène sulfuré, parce que le sulfure est notablement soluble dans l'eau, même saturée de H^2S. On achève avec de l'alcool chargé d'hydrogène sulfuré et enfin avec de l'éther ; on déssèche dans le vide.

Le bisulfure ainsi obtenu est une poudre blanche que l'eau mouille difficilement. Il est sensiblement soluble dans l'eau pure (1/222) et moins dans l'eau chargée de H^2S. Délayé dans l'eau pure, il reste en suspension plusieurs semaines, en formant un lait bleuâtre, après forte dilution ; il reste opalin, même après des filtrations répétées.

Le précipité humide ou la solution s'altère assez vite à l'air, avec dégagement d'acide sulfhydrique.

La solution donne des précipités :

Orangé ou brun	avec les sels	de plomb
Brun noir	—	de mercure
Noir	—	d'argent
Brun	—	de cuivre
Rouge brun	—	de bismuth
Blanc	—	de cadmium
Jaune	—	stanneux et stannique
Jaune	—	antimonieux et arsénieux

Elle forme un dépôt de soufre avec les composés ferriques.

Le sulfure, grillé à l'air, donne un oxysulfure ; chauffé dans l'hydrogène est ramené à l'état de protosulfure ; il se dissout facilement dans la potasse ou dans l'ammoniaque et se conduit comme un sulfacide ; il se combine aux sulfures alcalins et donne avec les sels métalliques des sulfogermanates, qui restent à étudier.

Chlorures. — Le chlore attaque le germanium à froid et vivement à chaud avec flamme bleuâtre. Il se fait du chlorure germanique $GeCl^4$ bouillant à 86°, qui se condense en gouttelettes liquides sur les parois du vase.

HCl gazeux agissant sur le métal produit un composé qui paraît être du chlorure germaneux $GeCl^2$ bouillant à 72°.

Le caractère le plus net du germanium est l'absence de coloration de son sulfure.

En observant les précautions indiquées plus haut, on peut recueillir ce sulfure et le transformer en oxyde, pour calculer le poids du germanium d'après celui de l'oxyde.

PHOSPHORE

P = 31

ÉTAT NATUREL

Le phosphore se trouve dans la nature principalement à l'état de phosphates.

Les phosphates et les chloro ou fluophosphates de calcium forment des minéraux cristallisés, contenus dans des roches ou dans des filons (apatite), des concrétions (phosphorites), des masses terreuses ou des rognons compacts, souvent d'origine animale (ossements fossiles et coprolites), parfois déposés par les eaux où ils ont été dissous (nodules, sables et craie phosphatée). Il existe aussi des phosphates et des chlorophosphates de fer, de plomb, des fluophosphates d'aluminium et de métaux alcalins

On trouve une petite proportion de phosphates dans les terres arables; ils y sont puisés par les végétaux et se concentrent surtout dans leurs graines; le phosphore est assimilé par les animaux et se retrouve sous différentes formes dans leur corps. Le phosphate de calcium constitue à peu près les 80 centièmes de la partie minérale des os. Le phosphore existe aussi dans la chair, dans le sang, dans la substance cérébrale, les nerfs, les œufs, etc., soit à l'état de phosphate, soit en combinaison avec la matière organique.

On a constaté l'existence de phosphures métalliques dans les météorites ; il en existe peut-être aussi dans des roches d'origine ignée telles que certains basaltes riches en fer. Les

produits métallurgiques contiennent assez souvent des phosphorures en quantité plus ou moins importante. On doit également signaler des phosphures et surtout des phosphates dans les laitiers de hauts-fourneaux et dans différentes scories des usines à fer et à acier.

PROPRIÉTÉS

Le phosphore se présente sous plusieurs états allotropiques, notamment le phosphore ordinaire ou ambré et le phosphore rouge ou amorphe.

1° Le phosphore ambré est transparent, mou; il fond à 44°,5 et bout vers 285°. Sa densité est voisine de 1,83; son odeur rappelle celle de l'ozone. Il est insoluble dans l'eau et l'alcool, mais soluble dans l'éther, la benzine, le pétrole, le sulfure de carbone, etc. (Voir les différents spectres du phosphore, t. I, p. 124, 131 et 140).

Le phosphore s'enflamme aux environs de 60°; il brûle en donnant une flamme très éclairante et répandant d'abondantes fumées d'anhydride phosphorique. Il luit dans l'obscurité au contact de l'oxygène dilué ou sous pression réduite; la présence de certains gaz : éthylène, hydrogène sulfuré, hydrogène phosphoré, anhydride sulfureux, met obstacle à ce phénomène, que l'on attribue à une oxydation lente.

Il s'unit directement au chlore, au brome, à l'iode, au soufre et à la plupart des métaux. Il réduit les acides iodique, sulfurique, chromique, arsénique, arsénieux et un grand nombre de solutions métalliques (Au, Pt, Ag, Hg, Cu);

2° Le phosphore rouge est opaque; il fond à 250° et se transforme en phosphore ordinaire aux environs de 260°. Sa densité est voisine de 1,96. Il est insoluble dans les dissolvants du phosphore ordinaire. Il ne devient lumineux qu'à 200°.

Ses affinités chimiques, analogues à celle du phosphore ambré, sont beaucoup plus faibles; ainsi, le chlore l'attaque sans produire de phénomène lumineux, l'acide azotique l'oxyde avec moins de violence, la réduction des solutions métalliques est moins rapide.

ANALYSE DU PHOSPHORE

Essai du phophore ambré. — Les impuretés les plus communes sont le soufre et l'arsenic.

Pour les déterminer, on attaque le phosphore par de l'acide azotique étendu. La solution, additionnée d'eau en excès, est divisée en deux parties égales.

L'une sert au dosage de l'acide sulfurique formé, qu'on précipite à l'ébullition par le chlorure de baryum.

L'autre est neutralisée, mais non pas complètement, par l'ammoniaque, puis additionnée d'un peu de sulfure d'ammonium fraîchement préparé. On fait chauffer jusqu'à l'ébullition et on abandonne quelques heures. Le sulfure d'arsenic est recueilli sur un filtre, lavé soigneusement et ensuite attaqué à une douce chaleur par l'acide chlorhydrique avec quelques cristaux de chlorate de potassium. Lorsque l'attaque est terminée, ne laissant insoluble qu'un peu de soufre, on ajoute de l'acide tartrique, on étend d'eau, filtre et précipite par la mixture magnésienne. Après douze heures de repos, on recueille sur un filtre taré, lave à l'eau ammoniacale et sèche à 100° jusqu'à poids constant, pour doser l'arsenic.

Essai du phosphore rouge. — En dehors des impuretés signalées plus haut, il importe de rechercher dans cette variété le phosphore ordinaire et les acides phosphoreux et phosphorique provenant de l'oxydation de ce dernier.

Phosphore ambré. — On épuise environ 5 grammes de phosphore placés sur un filtre sans plis par du sulfure de carbone, puis par de l'alcool. Les deux solutions additionnées d'iode sont distillées successivement dans une même cornue tubulée. Le résidu formé d'iodure de phosphore est attaqué par l'acide azotique étendu, et l'acide phosphorique est précipité à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. Le pyrophosphate obtenu par calcination sert à calculer le phosphore ambré, qui était mêlé au phosphore rouge.

Phosphore rouge. — On épuise $0^{gr},250$ du phosphore à analy-

ser par l'eau bouillante, le sulfure de carbone et enfin l'alcool. Le filtre et son contenu sont séchés, puis traités par de l'acide azotique étendu à une douce chaleur. Après oxydation du phosphore, on filtre, ajoute quelques cristaux d'acide tartrique et précipite, comme ci-dessus, par la mixture magnésienne. Le pyrophosphate obtenu par calcination permet de calculer le phosphore rouge.

Acide phosphoreux. — 5 grammes de phosphore rouge sont épuisés par l'eau bouillante ; la liqueur, additionnée d'acide chlorhydrique, puis de bichlorure de mercure, est chauffée au bain-marie à l'abri de la lumière directe. Après quelques heures, on recueille le protochlorure réduit sur un filtre taré, on lave à l'eau chaude et sèche à 100° jusqu'à poids constant.

1 de protochlorure correspond à 0,034 d'oxygène absorbé par l'acide phosphoreux, pour passer à l'état d'acide phosphorique, ou à 0,174 de H^3PO^3.

Acide phosphorique et acide phosphoreux. — On épuise 5 grammes de phosphore par l'eau bouillante; la solution refroidie est divisée en deux parts égales.

L'une est précipitée directement par la mixture magnésienne en présence d'acide tartrique et donne l'acide phosphorique.

L'autre est oxydée par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potassium, puis également précipitée par la mixture magnésienne. Le pyrophosphate obtenu par calcination correspond à la somme : acide phosphorique et acide phosphoreux. L'acide phosphorique étant déterminé par dosage direct, le second est obtenu par différence ; le chiffre ainsi obtenu sert à contrôler celui fourni par la réduction du bichlorure de mercure.

Exemple d'analyse de phosphore rouge (Jagnaux).

Phosphore rouge	97,598
Phosphore ambré	1,368
Acide phosphoreux	0,152
Acide phosphorique	traces
TOTAL	99,998

Recherche du phosphore libre dans les cas d'empoisonnements. — Le procédé d'essai que l'on doit à Mitscherlich (1855) est fondé sur l'entraînement du phosphore par la vapeur d'eau et sur sa propriété de luire dans l'obscurité.

Les substances suspectes sont délayées avec de l'eau distillée, puis soumises à l'ébullition dans un courant de gaz carbonique. L'eau qui a entraîné le phosphore, condensée dans un

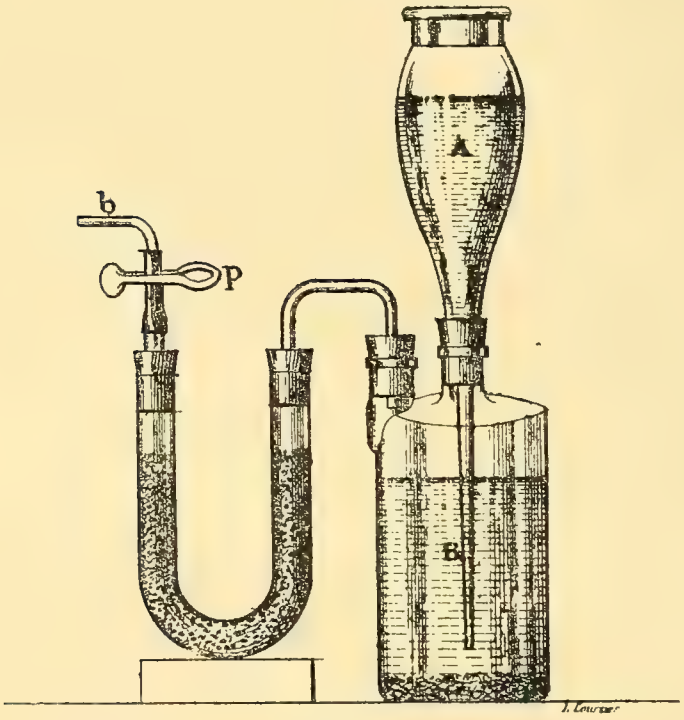

Fig. 76.

tube entouré d'eau froide, luit dans l'obscurité, lorsqu'on l'agite au contact de l'air. Ce procédé permet de retrouver $0^{mg},015$ de phosphore dans 300 grammes de matière.

Il peut arriver que le phosphore ne soit pas libre, mais se trouve partiellement ou totalement transformé en acide phosphoreux. Dans ce cas, il faut la réduire à l'état d'hydrogène phosphoré que l'on retient à l'état de phosphure d'argent. Le liquide suspect est introduit dans un appareil à hydrogène pur et le gaz est dirigé dans une solution étendue d'azotate d'argent neutre. Le précipité recueilli (argent et phosphure d'argent) est introduit dans l'appareil de la figure 76, qui est

une sorte d'appareil de Marsh modifié par Blondlot pour cet essai[1].

Un flacon à deux tubulures B est mis en communication avec un tube desséchant en U à chlorure de calcium, terminé par un bec à bout de platine *b*, que l'on fixe à l'aide d'un caoutchouc serré par une pince *p*. On introduit dans le flacon du zinc pur, de l'eau et de l'acide sulfurique, de façon à le remplir presque complètement; on adapte ensuite l'allonge A, et on laisse échapper une certaine quantité d'hydrogène en desserrant la pince *p*.

Lorsque l'appareil est purgé d'air, on serre la pince ; le liquide remonte en A; on en siphonne une partie et l'on introduit le précipité obtenu ; d'autre part, on desserre *p* et on enflamme le jet de gaz. La présence du phosphore ou de l'acide phosphoreux se traduit par une coloration vert émeraude de la flamme de l'hydrogène, qui, examinée au spectroscope, fournit deux raies vertes magnifiques à peu près de même intensité et une troisième plus faible. Si l'on fait arriver autour de la flamme un courant d'air assez vif, la coloration sera plus visible et le spectre plus net (Voir t. I, p. 124).

1° COMPOSÉS HYDROGÉNÉS

Le phosphore forme avec l'hydrogène trois composés :

Le phosphure gazeux PH^3 ;

Le phosphure liquide P^2H^4 ;

Le phosphure solide P^4H^2.

L'étude du premier présente seule quelque intérêt au point de vue analytique.

PHOSPHURE D'HYDROGÈNE GAZEUX PH^3

Propriétés. — Gaz incolore, d'odeur alliacée ; $d = 17$ (par rapport à l'hydrogène). Il appartient au groupe des gaz combustibles, non absorbables par la potasse ; il s'enflamme souvent spontanément, ce que l'on attribue à la présence de traces

1. Ed. Willm, *Dict. de chimie pure et appliquée* de Wurtz, t. II, 2e partie, p. 982.

des autres phosphures ; il brûle avec une flamme jaune brillante, souvent accompagnée d'un dépôt de phosphore jaune rougeâtre ; les produits de la combustion, acides au tournesol, contiennent de l'acide phosphorique.

Il est incompatible avec le chlore et ses composés oxygénés, avec les acides bromhydrique et iodhydrique, avec l'oxygène sous pression réduite.

Il est neutre aux réactifs colorés.

C'est un réducteur à l'égard du bioxyde d'azote, des acides azotique, sulfurique, sulfureux, etc.

L'hydrogène phosphoreux gazeux est absorbé par un certain nombre de solutions métalliques, il forme avec le chlorure cuivreux en solution chlorhydrique une masse cristalline blanche, $Cu^2Cl^2 2PH^3$, qui se redissout par l'action d'une plus grande quantité de gaz[1]. Il s'unit également aux chlorures d'aluminium, d'antimoine, etc. Il forme avec le bichlorure de mercure un précipité jaune, $P^2Hg^3, 3HgCl^2$. Il forme aussi avec le sulfate de cuivre un précipité gris, contenant du phosphure de cuivre ; mais il n'est pas absorbé d'une façon bien complète.

DOSAGE

1° L'hydrogène phosphoré est facilement retenu par l'*azotate d'argent ;* si l'on chauffe ensuite la liqueur vers 50 ou 60°, le précipité n'est plus formé que d'argent métallique, et tout le phosphore se trouve à l'état d'acide phosphorique dans la dissolution, où il est facile de le doser en précipitant d'abord l'argent par l'acide chlorhydrique, filtrant et versant de l'ammoniaque et de la mixture magnésienne pour former du phosphate ammoniaco-magnésien.

2° Le *chlorure d'or* peut aussi servir à retenir entièrement le gaz hydrogène phosphoré ; il y a dépôt d'or métallique. L'absorption est assez complète pour que le gaz qui a traversé la dissolution ne présente plus aucune odeur d'hydrogène phosphoré.

1. Riban, *S. ch.*, 1879, II, p. 385.

On peut ensuite procéder au dosage du phosphore comme dans le cas précédent, après avoir chauffé la dissolution avec un peu d'acide azotique, puis précipité l'or par l'ammoniaque, le sulfhydrate et l'acide chlorhydrique et séparé le précipité sur un filtre.

3° On réussit encore très bien à transformer l'hydrogène phosphoré en acide phosphorique en faisant passer le gaz dans un tube à boules rempli d'acide azotique fumant ou de permanganate de potassium ou encore d'acide chlorhydrique avec brome[1].

2° PHOSPHURES MÉTALLIQUES

Les phosphures métalliques se produisent, soit par l'action directe du phosphore sur le métal (c'est ainsi que se préparent notamment les phosphures de cuivre employés pour la fabrication des bronzes phosphorés), soit par l'action du phosphore sur des oxydes ou des sels métalliques, soit par réduction de phosphates à haute température en présence du charbon (c'est par des réactions de ce genre que se produisent les fontes phosphoreuses, ainsi que les laitiers de hauts-fourneaux, où l'on trouve à la fois des phosphates alcalino-terreux et quelquefois des phosphures).

Les produits métallurgiques ne contiennent ordinairement qu'une faible proportion de phosphure ; quelques centièmes au plus ou même quelques millièmes suffisent à rendre les métaux cassants et à en empêcher l'emploi dans les arts[2].

1. L'attaque des produits métallurgiques (aciers et fontes, par exemple) par l'acide sulfurique ou par l'acide chlorhydrique ne permet pas d'obtenir sous forme d'hydrogène phosphoré la totalité du phosphore contenu ; malgré les précautions prises pour empêcher toute oxydation (ébullition préalable de l'eau avant l'addition d'acide, expulsion de l'air par un courant d'hydrogène avant et pendant l'attaque), une partie du phosphore se retrouve dans la liqueur. On ne peut donc pas employer cette méthode pour le dosage du phosphore dans les fontes ou aciers (A. Carnot, 1880).

2. Les recherches de A. Carnot et Goutal (*C. R.*, 19 et 26 juillet 1897) ont montré qu'on pouvait isoler ces phosphures du reste du métal, en dissolvant celui-ci par le chlorure double de cuivre et de potassium absolument neutre. Le phosphure ainsi obtenu renferme de 15 à 16 0/0 de phosphore et environ 84 pour 100 de fer ; il répond donc à la formule Fe^3P.

L'arsenic, au contraire, dans une fonte à 4,25 0/0 d'As, est resté complètement

Propriétés des phosphures métalliques. — Ce sont des corps solides, ayant souvent l'aspect métallique.

Ils sont attaqués à chaud par le chlore et le brome.

Le chlore sec donne un chlorure métallique et du pentachlorure de phosphore PCl^5. Ce dernier chlorure est volatil, mais se décompose au contact de l'eau en donnant naissance à des acides phosphorique et chlorhydrique. C'est sur cette propriété et sur le peu de volatilité du chlorure double de fer et de potassium qu'est fondée la méthode de Shlœsing pour le dosage du phosphore dans les fontes, les aciers ou les fers.

Chauffés dans l'oxygène, ils donnent de l'acide phosphorique, soit libre en présence du métal non oxydé, soit combiné au métal, si ce dernier est oxydable dans les conditions de l'expérience. Les phosphures de fer, de nickel et de cobalt sont difficilement oxydables par action directe.

L'eau décompose les phosphures alcalins et alcalino-terreux, avec dégagement d'hydrogène phosphoré et formation d'un phosphate.

L'acide azotique attaque un assez grand nombre de phosphures ; quelques-uns résistent cependant même à l'eau régale (chrome, étain).

Tous les phosphures peuvent être dissociés par la chaleur.

Analyse des phosphures. — On les attaque par l'acide azotique bromé, par l'eau régale ou enfin par fusion avec la potasse et le nitre, qui donnent naissance à de l'acide phosphorique libre ou combiné.

Cet acide phosphorique peut être séparé d'un grand nombre de métaux par voie électrolytique ; l'antimoine, l'étain, le cuivre, le cadmium, le fer, le nickel, le cobalt et le zinc se déposent à l'état métallique ; le plomb, sous forme de bioxyde.

L'hydrogène sulfuré peut être également employé pour sa

isolé par HCl très faible, à l'abri de l'air (il est dissous par le réactif cupro-potassique). Il n'est donc *pas* combiné au fer.

La différence d'état chimique de ces deux éléments, si analogues à d'autres égards, donnera sans doute l'explication de la différence très grande, remarquée dans l'influence que As et Ph exercent sur les propriétés des aciers.

séparation du cuivre, du cadmium, du bismuth, du mercure, de l'or, du platine.

Sa séparation du manganèse et du chrome peut être réalisée en précipitant l'acide phosphorique à l'état de phosphate de bismuth en liqueur azotique (Chancel).

Quelle que soit la méthode employée pour l'élimination du métal, l'acide phosphorique est ensuite précipité par le réactif magnésien et pesé à l'état de pyrophosphate (page 521).

3° COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU PHOSPHORE

Les principaux composés oxygénés du phosphore sont :

L'acide hypophosphoreux H^3PO^2 ou $H(PO^2H^2)$, monobasique, correspondant à l'anhydride P^2O;

L'acide phosphoreux H^3PO^3 ou $H^2(PO^3H)$, bibasique, correspondant à l'anhydride P^2O^3;

L'acide hypophosphorique $H^4P^2O^6$, tétrabasique, correspondant à l'anhydride P^2O^4;

L'acide métaphosphorique HPO^3, monobasique;

L'acide pyrophosphorique $H^4P^2O^7$, tétrabasique;

L'acide orthophosphorique H^3PO^4, tribasique, correspondant à l'anhydride P^2O^5.

ACIDE HYPOPHOSPHOREUX $H^3PO^2 = H(PO^2H^2)$

$P = 31$	.....	46,97
$O^2 = 32$	.....	48,48
$H^3 = 3$	.....	4,55
66		100,00

Découvert, en 1816, par Dulong, obtenu en 1874 par Thomsen à l'état solide, blanc, il n'était connu libre, avant cette époque, qu'en dissolution dans l'eau.

Propriétés. — Par évaporation, la solution aqueuse incolore dégage de l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable.

$$2H^3PO^2 = PH^3 + H^3PO^4.$$

L'acide hypophosphoreux est très avide d'oxygène, exposé à l'air, il se transforme lentement en acide phosphoreux.

Le permanganate le transforme en acide phosphorique.

Réducteur puissant, il précipite l'or et l'argent de leurs solutions, ramène le bichlorure de mercure à l'état de calomel et même de métal, précipite la solution de sulfate de cuivre en donnant soit un hydrure rouge CuH, soit du cuivre métallique.

En présence du zinc, il donne avec l'acide sulfurique du phosphure d'hydrogène. Chauffé seul avec l'acide sulfurique, il le ramène à l'état d'acide sulfureux avec dépôt de soufre.

HYPOPHOSPHITES

Presque tous les hypophosphites sont solubles dans l'eau. Secs, ils sont inaltérables à l'air; en dissolution, ils s'oxydent lentement.

Les alcalis les décomposent avec dégagement d'hydrogène et formation d'un phosphate :

$$MPO^2 H^2 + 2MOH = M^3PO^4 + 2H^2.$$

Chauffés, les hypophosphites dégagent de l'hydrogène phosphoré et se transforment en pyrophosphates :

$$4MPO^2H^2 = M^4P^2O^7 + 2PH^3 + H^2O.$$

Ils ne précipitent pas la solution de chlorure de baryum. Ces réactions sont caractéristiques.

ACIDE PHOSPHOREUX $H^3PO^3 = H^2(PO^3H) = H^2(PO^3H)$

$P = 31$	.....	37,80
$O^3 = 48$	.....	58,54
$H^3 = 3$	.....	3,66
82		100,00

L'acide phosphoreux, découvert par Davy, peut cristalliser par concentration ; il fond à 70°, d'après Thomsen ; il est déliquescent et soluble dans l'eau en toute proportion.

Propriétés. — Chauffé, il donne du phosphure d'hydrogène gazeux et de l'acide phosphorique :

$$4H^3PO^3 = PH^3 + 3H^3PO^4.$$

Sa dissolution absorbe lentement l'oxygène de l'air, en se transformant en acide phosphorique.

C'est un réducteur moins énergique que l'acide hypophosphoreux ; comme ce dernier, il réduit les solutions d'or, d'argent et de mercure; mais, à froid, le chlorure mercurique est seulement transformé en chlorure mercureux. Il est sans action sur les sels de cuivre, à chaud ni à froid, et le permanganate de potassium n'agit sur lui que très lentement.

En présence de zinc et d'acide sulfurique, il se transforme en hydrogène phosphoré, comme l'acide hypophosphoreux.

$$H^3PO^3 + 6H = PH^3 + 3H^2O.$$

Cette réaction a été utilisée pour la recherche du phosphore dans les cas d'empoisonnement (page 502).

L'acide phosphoreux réduit l'acide sulfurique sous l'influence de la chaleur, le transformant en acide sulfureux sans dépôt de soufre. Mais la dissolution d'acide sulfureux peut être réduite elle-même par l'acide phosphoreux avec dépôt de soufre et formation d'acide phosphorique.

PHOSPHITES

L'acide phosphoreux, bibasique, forme des phosphites neutres Na^2PO^3H et des phosphites acides $NaHPO^3H$.

Les phosphites alcalins neutres sont seuls solubles dans l'eau, mais tous sont insolubles dans l'alcool. Les phosphites acides sont, en général, solubles dans l'eau, mais insolubles dans l'alcool.

Les phosphites ne s'oxydent pas à l'air, à la température ordinaire. Chauffés, ils se conduisent comme les hypophosphites, dégageant de l'hydrogène phosphoré et formant des pyrophosphates.

Portés à l'ébullition en présence d'un alcali, ils dégagent de l'hydrogène et se transforment en phosphates.

Le peu de solubilité des phosphites de baryum, de calcium et de plomb est mis à profit pour établir une distinction entre

les phosphites et les hypophosphites, ceux-ci ne fournissant pas de précipité en présence des sels de ces métaux.

Les sels de magnésium sont précipités par les solutions concentrées de phosphites, en présence d'ammoniaque et de chlorure d'ammonium.

Enfin les phosphites sont transformés en phosphates par les principaux agents d'oxydation, notamment l'acide azotique et le chlore; l'acide phosphorique produit peut être ensuite caractérisé par ses r´actifs ordinaires.

Dosage des acides phosphoreux et hypophosphoreux.

La détermination de l'état d'oxydation du phosphore peut être utile pour quelques recherches scientifiques. Elle ne se fait pas directement, mais par deux opérations. Dans la première, on évalue le *phosphore total* $= p$; dans la seconde, l'*oxygène* $= q$, nécessaire pour convertir les deux acides en acide phosphorique, et, pour cela, on mesure le pouvoir réducteur de la substance.

Supposons une dissolution tenant H^3PO^2 et H^3PO^3 sans autres bases que des alcalis.

1° *Phosphore.* — A un volume déterminé V de la liqueur, on ajoute de l'acide azotique et on chauffe doucement tant qu'il se dégage des vapeurs rutilantes. On a alors tout le phosphore à l'état d'acide phosphorique, qu'on précipite par l'azotate de bismuth; on pèse le phosphate et on calcule le phosphore total $= p$.

1 de phosphate de bismuth correspond à 0,1023 de phosphore.

2° *Oxygène.* — On fait agir un volume déterminé V de la liqueur sur une solution de chlorure d'or, de palladium ou de mercure ($HgCl^2$); il se fait de l'or, du palladium métallique ou du protochlorure de mercure Hg^2Cl^2.

Supposons qu'on se serve de $HgCl^2$, réactif le moins cher. On verse le volume V dans le réactif en excès, avec un peu d'acide chlorhydrique, à peine assez pour saturer les alcalis de la dissolution. On agite vivement et on bouche la fiole, qu'on laisse vingt-quatre heures à la température ordi-

naire. Les acides phosphoreux et hypophosphoreux sont transformés en acide phosphorique et le bichlorure de mercure en protochlorure qui précipite. Il faut éviter que la réaction produise en même temps du mercure métallique et, pour cela, ne pas chauffer, surtout au commencement, employer un excès suffisant de bichlorure, et opérer en liqueur d'autant plus étendue qu'on soupçonne plus d'acide hypophosphoreux, celui-ci ayant un pouvoir réducteur bien plus énergique que l'acide phosphoreux. A cause de ce dernier, il faut prolonger l'action pendant plusieurs heures en chauffant légèrement.

On reçoit sur filtre pesé d'avance le protochlorure de mercure après qu'il s'est bien déposé, on lave à l'eau pure à l'abri de la lumière solaire, puis on sèche et on pèse de nouveau.

L'absorption d'un atome d'oxygène par l'un ou par l'autre des deux acides inférieurs du phosphore correspond à la formation de 2 molécules de protochlorure :

$$H^3PO^3 + 2HgCl^2 + H^2O = H^3PO^4 + Hg^2Cl^2 + 2HCl.$$
$$H^3PO^2 + 4HgCl^2 + 2H^2O = H^3PO^4 + 2Hg^2Cl^2 + 4HCl.$$

Donc 471 parties de protochlorure correspondent à 16 d'oxygène, d'où :

Oxygène $= Hg^2Cl^2 \times 0{,}03397 = q$.

Connaissant ainsi le poids total du phosphore p et la quantité totale d'oxygène absorbé q, on peut calculer les poids des deux acides :

$$H^3PO^2 = 4{,}125\,(q - 0{,}5161p)$$
$$H^3PO^3 = 5.125\,(1.0322p - q)$$

ANHYDRIDE PHOSPHORIQUE P^2O^5

P = 31	.....	43,66
O = 80	.....	56,34
		100,00

ACIDE PHOSPHORIQUE

On connaît trois acides phosphoriques doués de propriétés distinctes :

L'acide *métaphosphorique* HPO^3, monobasique, coagule l'al-

bumine, précipite en blanc l'azotate d'argent et le chlorure de baryum ;

L'acide *pyrophosphorique* $H^4P^2O^7$, tétrabasique, ne coagule pas l'albumine, précipite en blanc l'azotate d'argent, mais non le chlorure de baryum ;

L'acide *orthophosphorique* H^3PO^4, tribasique, ne coagule pas l'albumine, précipite en jaune l'azotate d'argent, mais non le chlorure de baryum.

Les caractères chimiques des sels formés par ces acides ont été donnés précédemment (t. I, p. 330). Nous étudierons spécialement les orthophosphates, que l'on rencontre à peu près seuls dans le cours des analyses et auxquels il est toujours possible de ramener les autres phosphates.

Rappelons que, dans la notation dualistique, ces trois acides sont désignés par les formules :

$$P^2O^5.H^2O\,; \qquad P^2O^5.2H^2O\,; \qquad P^2O^5.3H^2O.$$

PROPRIÉTÉS DES PHOSPHATES TRIBASIQUES

Les seuls phosphates bien solubles dans l'eau sont ceux de potassium, de sodium et d'ammonium. Les autres, même celui de lithium, sont peu solubles ou insolubles dans l'eau, mais, en général, solubles dans les acides étendus, et en partie dans les phosphates alcalins, dans les sels alcalins et ammoniacaux et dans plusieurs dissolutions salines.

Les orthophosphates trimétalliques donnent une réaction alcaline avec le tournesol, le méthylorange et la phénolphtaléine.

Réactions. — Nous passerons en revue les principales réactions qui se produisent dans les conditions ordinaires des opérations analytiques, quand on verse dans les dissolutions métalliques neutres, ammoniacales ou acides, une dissolution de phosphate alcalin (par exemple de phosphate de sodium ordinaire, $Na^2HPO^4 + 12H^2O$).

Sels neutres de baryum, strontium et calcium. — Il se forme aussitôt des précipités blancs gélatineux, difficiles à laver, solubles dans les acides chlorhydrique et azotique étendus, so-

lubles aussi, mais plus difficilement, dans l'acide acétique. Le phosphate de calcium ne devient même pas insoluble, quand il est desséché et chauffé longtemps à 100°. Ces précipités sont légèrement solubles dans l'ammoniaque et les sels ammoniacaux. Le phosphate de calcium est le moins soluble dans ces conditions; pour la précipitation, on devra donc, de préférence, employer un sel de calcium en liqueur neutre ou légèrement ammoniacale.

Sels de magnésium. — Précipité blanc de phosphate, peu soluble dans l'eau, soluble dans les acides.

Si l'on se sert d'une dissolution ammoniacale de sulfate ou de chlorure double de magnésium et d'ammonium, il se forme un précipité blanc cristallin et gélatineux de phosphate ammoniaco-magnésien $MgAzH^4PO_4 + 6H^2O$, soluble dans les acides, un peu soluble dans l'eau, presque insoluble dans l'ammoniaque et les sels ammoniacaux ; ce précipité se forme immédiatement en liqueur concentrée, très lentement en liqueur étendue ; il s'attache aux parois des fioles ; sa formation est facilitée par agitation avec une baguette de verre, et les parties du verre qui ont été touchées sont marquées par des lignes blanches. Il ne doit pas être lavé à l'eau pure, où il est un peu soluble, mais avec de l'eau tenant en solution des sels ammoniacaux et surtout de l'ammoniaque, où il est presque insoluble.

Sels d'aluminium. — Précipité blanc volumineux et gélatineux, insoluble dans l'eau et dans l'acide acétique faible, soluble dans les acides minéraux, sensiblement soluble dans l'ammoniaque et les sels ammoniacaux.

Si l'on veut précipiter tout l'acide phosphorique en liqueur ammoniacale, il faut ajouter un grand excès de sel d'aluminium, sinon il reste de l'alumine et de l'acide phosphorique dans la liqueur.

Sels ferriques. — Précipité brun clair, qui se comporte comme celui d'aluminium.

Si, dans une dissolution contenant du phosphate alcalin, avec très peu d'acide chlorhydrique ou azotique libre, on

ajoute de l'*acétate de sedium* ou d'*ammonium*, et qu'ensuite on verse un peu de *perchlorure de fer*, il se fait un précipité jaunâtre, floconneux, $Fe^2(PO^4)^2 + Aq$.

Ce précipité est insoluble dans l'eau, même légèrement acidulée par l'acide acétique; mais il est soluble dans l'acétate de fer ; il importe donc de n'ajouter le perchlorure que goutte à goutte et de s'arrêter avant que la liqueur devienne rouge.

Le précipité se dissout un peu dans l'eau pure quand on le lave à différentes reprises. L'eau prend une réaction acide et contient tout à la fois du fer et de l'acide phosphorique.

En opérant de même dans une dissolution faiblement ammoniacale, contenant assez d'acétate et portée à l'ébullition, l'addition de perchlorure de fer goutte à goutte produit d'abord un précipité jaunâtre clair, puis un précipité brun rouge d'hydrate ferrique, qui ne subsiste que lorsque tout l'acide phosphorique est précipité.

Sels de plomb. — Précipité blanc, très dense, se lavant bien, soluble dans les acides, insoluble dans l'eau, presque insoluble dans les sels ammoniacaux et l'ammoniaque, mais soluble dans les chlorures alcalins.

Azotate mercureux. — Précipité blanc, dense, se lavant bien, un peu soluble dans les acides étendus, facilement dans l'acide azotique concentré, insoluble dans l'eau et la plupart des sels.

Si l'on a une liqueur acide, on sature par le carbonate de sodium et on peut employer le sel mercureux ; on a un précipité qui contient tout l'acide phosphorique.

Azotate d'argent en liqueur neutre. — Précipité *jaune clair*, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide azotique et aussi dans l'ammoniaque et les sels ammoniacaux. On se sert quelquefois des sels d'argent pour distinguer les *métaphosphates* et les *pyrophosphates*, qui donnent un *précipité blanc*, des *orthophosphates* ou phosphates *ordinaires* qui fournissent un *précipité jaune;* mais la différence de teinte n'est pas facilement appréciable avec très peu d'acide phosphorique.

Azotate de bismuth en liqueur azotique. — Précipité blanc

cristallisé, se déposant vite et se lavant bien, insoluble dans l'acide azotique étendu, même chauffé vers 100°. Cette réaction très nette ne peut servir que rarement au dosage de l'acide phosphorique, parce qu'elle est modifiée soit par la présence de l'acide chlorhydrique qui donne un précipité trop considérable et contenant du chlore, soit par celle de quelques bases autres que les alcalis, notamment par les sels ferriques, qui rendent la précipitation incomplète.

Sels d'étain. — L'acide métastannique, qui se forme par l'action de l'acide azotique sur l'étain, donne avec l'acide phosphorique un composé insoluble.

Sels d'uranium. — 1° Les sels *uraneux* donnent un précipité vert pâle, insoluble dans l'eau et même dans l'acide chlorhydrique étendu, mais partiellement soluble dans l'acide azotique, qui tend à le peroxyder;

2° Les sels *uraniques* fournissent un précipité blanc jaunâtre incomplet, complet seulement dans une liqueur acidulée par l'acide acétique.

Molybdate d'ammonium. — Ce réactif est employé en dissolution dans une liqueur azotique faiblement acide. En présence d'une très petite quantité de phosphate, également contenu dans une dissolution azotique, il forme un précipité jaune clair, qui, lorsqu'il est rassemblé, présente une teinte d'un jaune vif. La proportion de P^2O^5 contenue dans le *phosphomolybdate d'ammonium* est inférieure à 4 0/0, d'où il résulte que ce caractère est extrêmement sensible. Il peut d'ailleurs être employé d'une façon très générale en présence de presque toutes les bases; car elles ne fournissent aucun précipité en liqueur azotique acide et ne troublent pas la précipitation du phosphomolybdate; mais il importe que la solution ne renferme pas d'acide tartrique, ni d'oxalate ou de citrate ammoniacal.

Il faut signaler que l'*acide arsénique* donne, comme l'acide phosphorique, un précipité jaune avec la dissolution acide de molybdate; le précipité est tout semblable et se forme dans les mêmes conditions, mais seulement en chauffant.

L'*acide silicique* forme aussi, quoique plus difficilement, un

précipité jaune de silicomolybdate. Il faut donc être assuré de l'absence de ces corps pour rechercher l'acide phosphorique au moyen de la solution de molybdate.

La réaction ne peut d'ailleurs s'appliquer qu'à de très faibles quantités d'acide phosphorique ; car il faut que la quantité de réactif employé renferme au moins 40 parties de MoO^3 pour une partie de P^2O^5. Si l'on versait la dissolution molybdique dans une liqueur azotique riche en phosphate, la précipitation pourrait être incomplète ou même nulle, le précipité jaune étant soluble en présence d'un excès d'acide phosphorique. Il ne devient insoluble que s'il y a excès d'acide molybdique.

Le réactif convient très bien pour la recherche de l'acide dans les calcaires, dans les terres arables et dans beaucoup de minerais, où l'on sait qu'il ne peut y en avoir que des quantités très petites ; il peut rendre alors de grands services.

Alcalis ou carbonates alcalins. — Ils transforment, mais *d'une manière toujours incomplète*, les phosphates insolubles ou peu solubles en phosphates alcalins solubles, soit par fusion, soit par ébullition prolongée.

Réducteurs. — Les phosphates sont décomposés par le *charbon* sous l'influence d'une forte chaleur. Les phosphates des alcalis et des terres alcalines, mélangés avec du charbon et chauffés très fortement, sont partiellement réduits ; il y a du phosphore volatilisé, mais il ne se forme pas, en général, de phosphure, reconnaissable à l'odeur d'hydrogène phosphoré dégagé par l'acide chlorhydrique. Au contraire, les phosphates des métaux proprement dits donnent presque tous ainsi des phosphures, qui par l'action de l'acide chlorhydrique dégagent de l'hydrogène phosphuré.

Les *gaz réducteurs* exercent une action bien plus faible que le charbon. Néanmoins il faut se mettre en garde contre cette action, quand on calcine des phosphates dans un vase de platine. L'action réunie du métal et des gaz réducteurs pourrait produire du phosphure de platine. Il faut donc s'arranger de manière que les gaz arrivant autour du creuset ou de la capsule contiennent sûrement un excès d'air.

DOSAGE DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE

Il importe, pour le dosage de l'acide phosphorique, qu'il soit entièrement à l'état d'acide tribasique, parce que les acides méta et pyrophosphoriques ne donnent pas lieu aux mêmes réactions que l'acide orthophosphorique.

Dans les composés minéraux naturels, on ne trouve jamais que des phosphates ordinaires; mais les opérations de laboratoire peuvent produire les autres combinaisons. Il est à remarquer, par exemple, que l'évaporation du phosphate de sodium ordinaire avec de l'acide chlorhydrique et la dessiccation du résidu vers 150° donnent lieu à la formation de pyrophosphate :

$$2Na^2HPO^4 + 2HCl = 2NaCl + Na^2H^2P^2O^7 + H^2O.$$

Frésénius a, d'ailleurs, établi que, dans ces conditions, il n'y a pas volatilisation d'acide phosphorique mais seulement changement d'état chimique[1].

On peut toujours ramener l'acide phosphorique à l'état d'acide tribasique :

1° Soit par voie sèche, en calcinant l'acide avec un excès de base, notamment d'alumine ou d'oxyde de fer, ou en le fondant avec 4 à 6 parties de carbonates alcalins ou avec une proportion analogue de sulfates alcalins (on emploie les sulfates dans le cas des terres alcalines, dont les phosphates ne seraient pas entièrement décomposés par fusion avec les carbonates alcalins) ;

2° Soit par voie humide, en chauffant assez longtemps avec des acides forts en quantité suffisante et de préférence avec l'acide azotique ou l'acide sulfurique.

Le dosage se fait sous les états suivants :

$Mg^2P^2O^7$	ou	$2MgO,P^2O^5$	tenant 0/0	63,96	de P^2O^5
$FePO^4$	ou	Fe^2O^3,P^2O^5	—	47,02	—
$BiPO^4$	ou	Bi^2O^3,P^2O^5	—	23,28	—
Ag^3PO^4	ou	$3AgO,P^2O^5$	—	16,95	—
$(UO^2)^2P^2O^7$	ou	$2UO^3,P^2O^5$	—	19,78	—
$24MoO^3.3(AzH^4)^2O\ P^2O^5 + 3H^2O$			—	3,729	—

1 de P^2O^5 contient 0,43662 de Phosphore.

1. *Ann. der Chemie und Pharmacie*, t. LXXXVI, p. 211.

Acide phosphorique seul ou en solution azotique.

Méthode par évaporation et calcination.

1° *Avec l'oxyde de plomb.* — A un volume déterminé de la solution acide, placée dans une petite capsule de porcelaine, on ajoute un certain poids d'hydrate de plomb desséché à 100°. Une calcination préalable doit avoir fourni la teneur de l'hydrate de plomb en oxyde anhydre. Le mélange est évaporé à sec, puis calciné au rouge jusqu'à ce que l'excès de PbO commence à fondre. L'augmentation de poids par rapport à l'oxyde de plomb anhydre représente l'anhydride phosphorique.

Ce procédé a l'avantage de s'appliquer aux trois hydrates phosphoriques. On peut remplacer l'hydrate de plomb par de la litharge.

2° *Avec l'azotate de fer.* — On emploie d'une façon analogue un volume déterminé d'une solution titrée d'azotate ferrique, qu'on verse dans la liqueur aqueuse ou azotique renfermant l'acide phosphorique. Il faut 3 ou 4 parties de Fe^2O^3 pour 1 partie présumée de P^2O^5.

On évapore jusqu'à sec, on calcine et on pèse dans le creuset taré. L'augmentation de poids donne l'acide phosphorique.

Méthode par précipitation.

A un certain volume ou à un certain poids de l'acide, dont on veut connaître la teneur, on ajoute une dissolution d'azotate ou de chlorure ferrique tenant un poids connu de Fe^2O^3. On sature en très grande partie le mélange par l'addition progressive d'ammoniaque; puis on ajoute tout d'un coup une quantité d'acétate d'ammonium plus que suffisante pour réagir sur l'acide en excès. Si la proportion de fer ajoutée au début est suffisante, il se forme, par ébullition, un dépôt rouge brun qui entraîne la totalité de l'acide phosphorique. On filtre bouillant, on lave à l'eau bouillante additionnée d'une petite quantité d'acétate d'ammonium. On calcine soigneusement, après avoir humecté avec quelques gouttes d'acide azotique pour assurer l'oxydation. Du poids total on retranche

l'oxyde ferrique introduit; on obtient ainsi l'anhydride phosphorique.

Cette méthode peut être appliquée à des solutions azotiques ou chlorhydriques.

Acide phosphorique combiné.

Dosage a l'état de phosphate d'argent.

Ce procédé peut être avantageusement employé en présence des alcalis et des acides sulfurique et azotique.

La liqueur doit être absolument neutre ; si elle présentait une réaction alcaline, on devrait l'acidifier légèrement par l'acide azotique, pour décomposer les carbonates alcalins. On y verse, s'il y a lieu, un léger excès d'azotate d'argent et on sépare par filtration le précipité de chlorure d'argent qui pourrait être dû à l'existence d'une petite quantité de chlorure dans la liqueur primitive. Après évaporation à sec et très légère calcination du résidu pour assurer la neutralité parfaite, on reprend par l'eau et on recueille le phosphate d'argent insoluble. C'est une poudre jaune qui peut être chauffée et même fondue sans décomposition.

1 de phosphate d'argent correspond à 0,1695 de P^2O^5.

Dosage à l'état de phosphate de bismuth.

Ce procédé, indiqué par *Chancel*, est fondé sur l'insolubilité du phosphate de bismuth dans les liqueurs azotiques, même fortement acidifiées. Il est, d'ailleurs, nécessaire d'opérer en liqueur très acide pour n'être pas exposé à avoir un précipité de nitrate basique de bismuth.

Il convient que la solution contenant l'acide phosphorique ou le phosphate renferme de 15 à 20 0/0 d'acide azotique. Le réactif lui-même doit également être très acide ; on le prépare tel qu'il puisse précipiter environ $0^{gr},01$ d'anhydride phosphorique par centimètre cube en dissolvant $68^{gr},45$ d'azotate de bismuth pur et cristallisé dans 153 grammes d'acide azotique pur ($d = 1,30$) et ajoutant de l'eau jusqu'à former 1 litre.

On verse le réactif dans la liqueur acide et chaude, aussi longtemps qu'il se fait un précipité ; on en ajoute un faible

excès et on porte à l'ébullition ; le précipité blanc, cristallin, se rassemble très vite ; on le lave avec de l'eau chaude acidifiée par l'acide azotique, d'abord par décantation, puis sur un filtre, qu'on achève de laver à l'eau bouillante ; on sèche à l'étuve, puis on sépare aussi bien que possible du filtre, qu'on brûle à part ; on calcine avec les cendres et on pèse le phosphate de bismuth. Le poids, multiplié par le coefficient 0,2328, donne l'acide phosphorique.

Le procédé est rapide et exact, s'il n'y a pas de substances qui puissent nuire à la précipitation ou fausser le dosage. Il réussit bien dans une solution exclusivement azotique, renfermant, avec l'acide phosphorique, des alcalis, des terres alcalines et même de l'alumine ; les métaphosphates et les pyrophosphates se trouvent ramenés à l'état d'orthophosphates par l'ébullition prolongée avec l'acide azotique.

Mais la présence de chlorures, de sulfates ou de sels ferriques empêche l'emploi du procédé, à moins que l'on ne puisse s'en débarrasser par une opération préalable. On aurait à craindre en effet, avec les premiers sels, la formation de précipités d'oxychlorure et de sous-sulfate de bismuth, qui occasionneraient des surcharges ; quant aux sels ferriques, ils s'opposent à la précipitation complète du phosphate de bismuth et causeraient, par conséquent, des pertes plus ou moins importantes.

On peut, dans bien des cas, éliminer l'acide chlorhydrique par l'azotate d'argent et l'acide sulfurique par l'azotate de baryum avant de s'occuper du dosage de l'acide phosphorique. Quant aux sels de fer, Chancel a proposé de les réduire à l'état de sels ferreux dans la liqueur encore faiblement azotique et froide au moyen d'un courant d'acide sulfhydrique, puis d'éliminer l'excès de ce gaz par un courant d'acide carbonique, enfin d'ajouter alors seulement, lorsqu'il ne reste plus d'hydrogène sulfuré sensible soit à l'odorat, soit au papier réactif, de l'acide azotique en quantité convenable et de l'azotate de bismuth et de ne chauffer qu'après formation du précipité de phosphate de bismuth. Le sel ferreux n'empêche pas la précipitation, et le sel ferrique, qui se reforme quand on chauffe la liqueur,

n'altère pas le précipité déjà formé et rassemblé. Mais la complication résultant des précautions à prendre détourne, en général, de l'emploi du procédé, dans le cas où la matière contient des sels de fer.

Dosage a l'état de pyrophosphate de magnésium. — L'acide phosphorique est précipité sous la forme de phosphate ammoniaco-magnésien $MgAzH^4PO^4 + 6H^2O$. Ce précipité cristallin est ensuite converti, par calcination, en pyrophosphate de magnésium $Mg^2P^2O^7$, que l'on pèse.

La méthode ne s'applique, ainsi que les suivantes, qu'aux phosphates ordinaires ou orthophosphates; les métaphosphates ou les pyrophosphates doivent être préalablement transformés en orthophosphates.

Il faut aussi, pour l'emploi direct de la méthode, qu'il n'y ait avec l'acide phosphorique dans la dissolution que des sels alcalins et magnésiens ou des sels métalliques solubles dans l'ammoniaque en excès.

Le réactif est un mélange de sel de magnésium, de sel ammoniac et d'ammoniaque caustique, auquel on donne le nom de *mixture magnésienne ;* il se prépare en dissolvant : 1 partie de sulfate de magnésium en cristaux (ou mieux une quantité équivalente de chlorure de magnésium[1]) et 1 partie de chlorure d'ammonium dans 8 parties d'eau ; on y ajoute 4 parties d'ammoniaque pure. On laisse reposer quelques jours et, s'il s'est formé un dépôt, on décante ou on filtre pour le séparer; 10 centimètres cubes de cette solution précipitent $0^{gr},24$ d'anhydride phosphorique.

Dans la dissolution d'acide phosphorique, d'après la propor-

1. L'emploi du chlorure de magnésium a l'avantage de ne jamais risquer de donner un précipité mêlé de sulfate basique de magnésium ou de sulfate de calcium dans le cas des phosphates de calcium. Frésénius a conseillé de le préparer en dissolvant 83 grammes de sulfate de magnésium en cristaux dans de l'eau bouillante, ajoutant 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, puis 82 grammes de chlorure de baryum dissous dans l'eau, et laissant déposer le précipité de sulfate de baryum. On décante et filtre la liqueur, on chauffe et on vérifie par l'addition de quelques gouttes de sulfate de magnésium, qu'il ne reste pas trace de chlorure de baryum en excès ; puis on verse dans un ballon jaugé de 1 litre, on ajoute 165 grammes de sel ammoniac pur, 260 centimètres cubes d'ammoniaque et de l'eau jusqu'au trait de jauge.

tion présumée de cet acide, on verse le réactif magnésien en léger excès et, quelque temps après, on ajoute de l'ammoniaque (1/4 du volume de la dissolution). On laisse douze heures en repos à la température ordinaire, en vase couvert ou en fiole bouchée [1], puis on filtre et on lave le précipité avec un mélange de 1 partie d'eau et 1 partie d'ammoniaque. Le précipité se dissoudrait très sensiblement dans l'eau pure; même avec l'eau ammoniacale, il ne faut pas prolonger longtemps les lavages; l'emploi du filtre à succion est à recommander, le lavage se faisant avec moins de liquide. On vérifie que la liqueur filtrée ne donne aucun précipité par l'addition d'un peu de mixture magnésienne. On sèche, sépare, brûle le filtre à part et calcine cendres et précipité dans une capsule de porcelaine, en évitant une brusque élévation de température. Si, après calcination, le pyrophosphate présente encore une légère teinte grise, on l'humecte avec quelques gouttes d'acide pur et, après évaporation lente, on calcine de nouveau.

On calcule l'anhydride phosphorique ou le phosphore d'après le poids du pyrophosphate.

$Mg^2P^2O^7$ contient 0/0 : 63,964 de P^2O^5 ou 17,928 de P.

Quand le précipité s'est formé lentement, il y en a une partie adhérente à la fiole; elle doit être dissoute par un peu d'acide azotique étendu et reprécipitée par de l'ammoniaque, en ayant soin d'ajouter un peu de *mixture magnésienne*. Un petit excès de celle-ci est nécessaire pour obtenir une précipitation complète, que l'on n'obtiendrait pas avec l'ammoniaque seule.

La méthode donne de bons résultats, même en liqueur assez étendue, en employant un faible excès de réactif et lavant avec peu d'eau chargée d'ammoniaque.

Méthode au citrate d'ammonium.

L'acide tartrique et l'acide citrique, en présence des sels de calcium, aluminium, fer, etc., peuvent empêcher complètement

1. Si le précipité s'est formé immédiatement, on peut, après avoir secoué vigoureusement, filtrer au bout d'une demi-heure sans inconvénient; l'acide phosphorique est alors entièrement précipité.

la précipitation des hydrates de fer et d'aluminium par l'ammoniaque, lorsqu'ils sont seuls ou en présence d'acide phosphorique dans une dissolution. L'acide tartrique n'éviterait pas une précipitation partielle de la chaux; mais il ne se fait pas de précipité, si l'on emploie l'acide citrique. On peut ainsi, avec l'un de ces acides et notamment avec l'acide citrique en quantité suffisante, maintenir en dissolution l'acide phosphorique en présence d'oxyde de fer, d'alumine et de chaux, dans une liqueur ammoniacale. Un sel de magnésium formera dans cette liqueur un précipité de phosphate ammoniaco-magnésien, et l'on pourra ainsi séparer tout l'acide phosphorique.

Sur ces observations s'est fondée une méthode, qui facilite beaucoup le dosage spécial de l'acide phosphorique en permettant de l'isoler directement de la plupart des bases, qui l'accompagnent ordinairement, par précipitation en liqueur alcaline sous la forme de phosphate ammoniaco-magnésien.

Cette méthode a été d'abord indiquée par Warrington et améliorée par Brassier, puis étudiée avec soin par R. Fresénius, Neubauer et Luck[1], enfin perfectionnée par Glaser[2] et par Joulie[3].

Elle convient particulièrement au cas des phosphates de calcium naturels ou à celui des engrais phosphatés, qui ne renferment pas beaucoup de fer. Comme ils sont, au contraire, en général très riches en chaux, on emploie, pour la mixture magnésienne, le *chlorure* et non le sulfate de magnésium, afin de ne pas former de sulfate de calcium peu soluble dans la liqueur ammoniacale.

Pour appliquer cette méthode, on rend faiblement ammoniacale la solution primitivement chlorhydrique des phosphates de calcium, fer et aluminium; le trouble persistant qui se forme alors est dissous à la faveur d'une solution d'acide citrique (à 50 0/0), que l'on verse goutte à goutte, en agitant. Si la liqueur est devenue acide, on y ajoute un

1. *Zeitsch. f. anal. Chemie*, 1871, t. X, p. 133.
2. *Ibid.* 1885, t. XXIV, p. 178.
3. *Analyse des matières agricoles*, par Grandeau, 1897, t. I, p. 340.

excès d'ammoniaque, ce qui ne doit produire aucun trouble; dans le cas contraire, on recommence les additions alternatives d'acide citrique et d'ammoniaque jusqu'à l'obtention d'une solution basique et limpide. On doit alors verser lentement dans cette solution un excès de mixture magnésienne, en agitant constamment, puis y ajouter 1/5 d'ammoniaque, laisser reposer quinze heures, laver le précipité à l'ammoniaque étendue, enfin redissoudre dans un acide dilué et précipiter à nouveau par l'ammoniaque et un peu de mixture magnésienne. Cette double précipitation est utile pour éviter le noircissement du précipité pendant la calcination.

La réussite du procédé au citrate exigerait d'après *Reitmair*[1], un excès de citrate et un excès de sel magnésien; mais la précipitation de l'acide phosphorique serait toujours incomplète, quelles que soient les modifications du procédé primitif; *Hyren*, *F. Knapp*, *Pribram*, *Frésénius* admettent également la solubilité du phosphate ammoniaco-magnésien dans le citrate. — Au contraire, d'après *Henri Lasne*[2], dont les conclusions ont été confirmées par les expériences de *Goutal* (1902), le dosage de P^2O^5 à l'état de pyrophosphate après emploi de l'acide citrique serait aussi exact que possible; la chaux et l'oxyde de fer, même en quantité bien plus grande que dans les phosphates ordinaires, n'auraient pas d'influence sensible. Il faut un très fort excès de magnésie; sinon, un équilibre s'établit, en vertu duquel il reste simultanément en solution une partie de l'acide phosphorique et une partie de la magnésie, et l'on forme un nouveau précipité en ajoutant soit du chlorure de magnésium, soit de l'acide phosphorique.

Dosage a l'état de phosphate uranique (*Leconte*, 1853; *Arendt* et *Knopp*, 1856-57).

Lorsqu'on verse de l'acétate uranique dans une dissolution acétique bouillante renfermant de l'acide phosphorique avec

1. *Moniteur scientifique*, 1900, t. XXXIV, p. 949.
2. *S. ch.*, 1889, II, p. 318.

des alcalis ou des terres alcalines, il se fait un précipité blanc jaunâtre de phosphate d'uranyle : $(UO^2)HPO^4 + nH^2O$.

En présence de sels ammoniacaux, le précipité également blanc jaunâtre répond à la formule : $(UO^2)AzH^4PO^4 + nH^2O$.

Ces précipités sont gélatineux; ils se lavent mieux par ébullition et décantation que sur un filtre. Ils sont insolubles dans l'eau et l'acide acétique, mais solubles dans les acides minéraux.

Par calcination, ils sont convertis l'un et l'autre en $(UO^2)^2P^2O^7$, tenant 19,91 0/0 de P^2O^5. Le produit calciné est jaune, souvent un peu verdi par l'action des gaz réducteurs, mais redevenant jaune, quand on le chauffe avec un peu d'acide azotique.

Si l'on a au début une dissolution chlorhydrique ou azotique, il faut chasser la majeure partie de l'acide par évaporation; puis ajouter une assez forte proportion d'acétate d'ammonium, y verser de l'acétate ou de l'azotate d'uranyle et porter à l'ébullition. Le précipité de phosphate double est lavé plusieurs fois par décantation, en ayant soin de faire bouillir chaque fois dans l'eau pure ou additionnée d'un peu d'azotate d'ammonium qui hâte le dépôt.

Le précipité est séché, calciné, oxydé, s'il y a lieu, par un peu d'acide azotique et calciné de nouveau.

On obtient de bons résultats en présence d'alcalis ou de terres alcalines; mais, si la dissolution renfermait de l'alumine ou du peroxyde de fer, le précipité serait mélangé de phosphate d'aluminium ou de fer et le dosage serait inexact.

Dosage volumétrique par l'azotate uranique (*Leconte*, 1853 ; *Neubauer*, 1858 ; *Pincus* et *Baedeker*).

Ce dosage est fondé à la fois sur la précipitation de l'acide phosphorique par l'acétate ou l'azotate d'uranyle dans une dissolution acétique chaude, et sur ce fait que le ferrocyanure de potassium est sans action sur le phosphate uranique précipité, tandis qu'avec l'acétate uranique il forme un ferrocyanure d'uranyle insoluble et d'un brun rouge foncé. La moindre quantité d'acétate uranique dans une liqueur peut donc être reconnue facilement et, lorsqu'on arrive à ce point,

on peut, d'après la proportion employée de la liqueur titrée de sel uranique, déterminer le poids de l'acide phosphorique qui a été précipité. Les liqueurs dont on se sert sont : une solution titrée d'acide phosphorique, une solution uranique et du ferrocyanure de potassium.

La *dissolution titrée d'acide phosphorique* peut être préparée avec du phosphate de sodium pur (à 12 molécules d'eau) ou mieux avec du phosphate acide d'ammonium ($AzH^4H^2PO^4$), celui-ci ayant l'avantage de cristalliser sans eau et de pouvoir, par conséquent, être séché à 100° sans aucune altération. On dissout $3^g,087$ de ce sel, répondant à 2 grammes de P^2O^5, dans l'eau distillée et on étend jusqu'à 1 litre, de façon que 50 centimètres cubes renferment $0^{gr},10$ de P^2O^5.

On vérifie exactement le titre en mettant une quantité connue de la liqueur dans un creuset avec un volume connu d'azotate ferrique, évaporant et calcinant ; on opère de même avec un égal volume d'azotate ferrique seul, la différence donne exactement P^2O^5.

La *solution uranique* se prépare en dissolvant 40 grammes de nitrate uranique dans l'eau et ajoutant de l'ammoniaque jusqu'à produire un trouble persistant, que l'on fait ensuite disparaître par quelques gouttes d'acide acétique, puis complétant à 1 litre avec de l'eau distillée. Au bout de quelques jours, il se dépose souvent un peu de phosphate uranique, on décante, on filtre. La sensibilité de cette liqueur est d'autant plus grande qu'il y a moins d'acétates, ceux-ci retardant la précipitation du sel uranique par le ferrocyanure.

Le *ferrocyanure de potassium* s'emploie en poudre ou en dissolution récemment faite à 1/10 ; on dépose sur une assiette en porcelaine des gouttes de liquide (qui restent convexes, si l'assiette a été légèrement graissée de suif en l'essuyant avec un linge gras), puis on procède à la détermination du titre de la solution uranique.

On opère dans un vase à fond plat, que l'on peut chauffer directement et qui porte un trait de jauge, correspondant par exemple, à 100 centimètres cubes. On y verse 20 centimètres

cubes de la solution normale d'acide phosphorique et 5 centimètres cubes d'une solution acide d'acétate de sodium, formée en dissolvant 100 grammes d'acétate de sodium cristallisé et 50 c.c. d'acide acétique cristallisable dans de l'eau distillée jusqu'à un litre.

On porte à l'ébullition et on verse peu à peu la solution uranique par demi-centimètres cubes. A chaque nouvelle addition, on porte, avec la baguette de verre, une goutte de liquide sur une goutte de ferrocyanure, en évitant que la baguette touche à la mousse qui surnage. Aussitôt qu'il y a une trace d'acétate uranique en excès, il se forme au contact du ferrocyanure une tache brune, facile à reconnaître. Mais ce n'est là qu'un premier indice de la fin de la précipitation du phosphate uranique.

On remplit le verre jusqu'au trait de jauge avec de l'eau bouillante et on peut constater alors que la coloration ne se produit plus avec le ferrocyanure. On ajoute quelques gouttes de solution uranique jusqu'à ce qu'elle se reproduise. Si l'on avait dépassé le point exact, il faudrait revenir en arrière par l'addition de 5 centimètres cubes de solution normale de phosphate, dont on tiendrait compte ensuite.

On opère d'une façon toute semblable avec la dissolution dans laquelle on veut doser l'acide phosphorique, en se plaçant dans des conditions aussi pareilles que possible, neutralisant d'abord, ajoutant quelques gouttes d'acide azotique jusqu'à réaction acide, puis 5 centimètres cubes de la solution acide d'acétate de sodium et versant peu à peu la liqueur titrée de sel uranique. On termine en étendant d'eau de manière à obtenir le même volume de liquide. Lorsque le degré d'acidité et le degré de dilution des liqueurs sont identiques, les résultats sont parfaitement comparables.

La méthode peut être appliquée à l'examen de l'acide phosphorique libre, des phosphates alcalins, du phosphate de magnésium ou d'autres phosphates alcalino-terreux, mais seulement en l'absence de fer et d'aluminium.

C'est pour la détermination du phosphate ammoniaco-magnésien qu'on l'emploie, le plus souvent, afin de se dispenser de la

calcination et de la pesée. On redissout le phosphate ammoniaco-magnésien sur le filtre au moyen d'une dizaine de centimètres cubes d'acide nitrique étendu au 1/10, on lave avec de l'eau en recevant le tout dans un verre à fond plat, puis on neutralise l'acide par de l'ammoniaque jusqu'à ce qu'il se produise un louche permanent. On le fait disparaître par quelques gouttes d'acide nitrique étendu, on porte à l'ébullition, on ajoute 5 centimètres cubes de la solution d'acétate de sodium et on procède à l'essai.

Emploi de la cochenille. — On peut supprimer la *touche* ou, du moins, l'abréger en lui donnant plus de précision par l'emploi de quelques gouttes de teinture de cochenille, comme l'a proposé *Ch. Malot*[1]. Cette teinture forme une laque verte avec l'oxyde uranique ; la disparition de la couleur violette de la teinture, remplacée par une tache vert bleuâtre, fait connaître le moment où le sel uranique cesse d'être précipité à l'état de phosphate et où il en reste un peu en dissolution.

On dissout le précipité de phosphate ammoniaco magnésien sur le filtre par de l'acide azotique au dixième.

On ajoute au liquide quelques gouttes seulement de teinture de cochenille, puis de l'ammoniaque jusqu'à ce qu'il se fasse une coloration violette permanente ; on la fait disparaître et tourner au rose par une ou deux gouttes d'acide azotique, on ajoute 5 centimètres cubes de la solution acétique, contenant par litre 100 grammes d'acétate de sodium et 50 centimètres cubes d'acide acétique cristallisable.

On chauffe le liquide à 100° et on verse, au moyen d'une burette graduée, l'azotate uranique neutralisé et titré ; chaque goutte de réactif produit une tache vert bleuâtre, qui disparaît par agitation en laissant reparaître la teinte rose de la cochenille. Les taches bleuâtres produites par les gouttes de solution uranique sont d'autant plus visibles que la précipitation est plus avancée. Le liquide entier prend une coloration vert bleuâtre, lorsque tout l'acide phosphorique est précipité.

Il faut alors porter le liquide à l'ébullition, puis achever le

1. *Bulletin de la Société des Élèves de l'École des Mines*, 1887, p. 31.

titrage à la touche. C'est en n'employant ni trop, ni trop peu de cochenille, qu'on obtient la plus grande sensibilité et qu'on s'arrête presque exactement à la saturation exacte.

Si l'on porte, au bout de l'agitateur, une goutte du liquide bouilli sur une goutte de ferrocyanure de potassium déposée à l'avance sur une assiette, il n'y a pas de coloration; mais il suffit d'une très petite quantité d'azotate uranique pour la produire; cela correspond à ce qu'on appelle habituellement la *correction* dans le procédé à la touche; l'ébullition paraît fixer exactement l'état de neutralité du phosphate d'uranyle.

Quelques opérateurs préfèrent exécuter deux essais : l'un avec la teinture de cochenille seule, pour avoir une première approximation; l'autre, dans lequel on verse tout de suite la même quantité d'azotate uranique et où on achève le dosage à la touche, après avoir porté la liqueur à l'ébullition.

On arrive à une approximation de 1/5 de milligramme d'acide phosphorique, c'est-à-dire à 1/10 de centimètre cube de la solution uranique, préparée de manière que 1 centimètre cube corresponde à 2 milligrammes d'acide phosphorique. Le titrage de cette liqueur se fait alors au moyen d'une solution type de phosphate ammoniacal, en suivant la même méthode d'essai, ce qui permet de se rendre compte de la précision du mode de dosage.

Le dosage volumétrique par le sel uranique s'est substitué à la pesée du pyrophosphate de magnésium dans la plupart des laboratoires agronomiques, où les essais de phosphates sont très fréquents. Il dispense du lavage prolongé et surtout d'une double précipitation du phosphate ammoniaco-magnésien obtenu en présence de beaucoup de citrate d'ammonium.

Dosage de l'acide phosphorique au moyen du molybdate d'ammonium.

Ce réactif, que nous avons vu (p. 515) fournir un caractère très sensible pour reconnaître la présence de l'acide phosphorique dans une dissolution, permet aussi d'en faire le dosage et de l'isoler de la plupart des acides et des bases minérales.

On termine le dosage, soit en transformant le précipité en phosphate ammoniaco-magnésien, soit en pesant le phosphomolybdate, soit en employant un procédé volumétrique. Nous exposerons ces différentes manières d'opérer.

Préparation du réactif. — On le prépare habituellement comme l'a conseillé Eggertz, en dissolvant par l'ammoniaque étendue de l'anhydride molybdique brut (obtenu par grillage au rouge faible du sulfure de molybdène naturel mêlé en poudre fine avec un égal volume de sable quartzeux), évaporant le liquide filtré et chauffant encore le résidu au rouge faible, puis faisant digérer plusieurs jours ou au moins plusieurs heures au bain marie avec de l'acide azotique, afin de transformer entièrement le phosphore, qui pouvait se trouver dans le minerai, en acide orthophosphorique.

On évapore l'acide azotique et on redissout l'acide molybdique, 1 partie dans 4 parties (en poids) d'ammoniaque ($d = 0,95$) ; on filtre et, après refroidissement, on verse la solution dans 15 parties (en poids) d'acide azotique ($d = 1,20$), en la faisant tomber sous forme de filet dans le liquide tenu en mouvement pour éviter un échauffement local trop grand. On laisse plusieurs jours dans une étuve vers 60°, puis on décante pour séparer le précipité jaune de phosphomolybdate d'ammonium, qui se forme le plus souvent au fond du vase par suite de la présence d'un peu d'acide phosphorique dans l'acide molybdique brut. Le liquide décanté est incolore et ne doit donner aucun dépôt blanc d'acide molybdique ou de molybdate acide, lorsqu'on le chauffe à 40° ; chauffé davantage, il donne, en général, un précipité plus ou moins important.

La liqueur renferme environ 1/20 de son poids d'acide molybdique ou $0^{gr},05$ par centimètre cube.

On peut aussi opérer la préparation du réactif en partant du molybdate d'ammonium cristallisé, qu'on trouve dans le commerce et dont la composition répond à la formule : $7MoO^3.3Am^2O.4H^2O$. (1 gr. de ce sel renferme $0^{gr},816$ d'anhydride molybdique.)

On prend 150 grammes de molybdate d'ammonium pulvé-

risé, qu'on dissout dans 1 litre d'eau distillée, en chauffant. Après refroidissement, on verse la solution dans 1 litre d'acide azotique ($d = 1,20$). On laisse trois ou quatre jours à la température de 60° et on sépare le dépôt par décantation, pour ne se servir que du liquide clair; 100 c.c. du liquide contiennent environ 6 gr. d'acide molybdique.

Il importe de savoir approximativement la teneur du réactif en acide molybdique, parce que l'on doit en employer assez pour qu'il y ait en présence : pour 1 partie d'acide phosphorique au moins 24 et en général 40 parties d'anhydride molybdique.

Précipitation du phosphomolybdate. — Il convient d'opérer une prise d'essai ne renfermant pas plus de $0^{gr},10$ d'acide phosphorique ; la matière est traitée par l'acide azotique; au besoin, la liqueur est évaporée à sec et le résidu repris par l'acide azotique, de manière à éliminer la silice, s'il y en avait dans la matière.

Sur la solution azotique, placée dans une capsule ou dans un verre cylindrique, on verse la solution molybdique en quantité convenable (soit environ 80 centimètres cubes pour $0^{gr},1$ d'acide phosphorique supposé). On agite avec une baguette de verre, afin de bien mélanger les liquides, mais sans toucher aux parois, pour éviter que le précipité s'y attache.

On couvre le vase et on le laisse pendant cinq à six heures à une température de 40° environ, dans une étuve, par exemple. Il se fait un dépôt de phosphomolybdate d'un jaune citron.

On essaye le liquide surnageant en prenant une portion limpide, à l'aide d'une pipette, et mêlant dans un autre vase à un égal volume de la solution molybdique ; si le mélange, laissé à 40° pendant plusieurs heures, n'a donné aucun dépôt, on peut considérer la précipitation comme complète ; dans le cas contraire, il faut remettre l'essai dans le premier vase et y ajouter une quantité nouvelle de la solution molybdique. On laisse encore quatre heures à 40° avant de renouveler l'essai, jusqu'à ce que la précipitation soit achevée.

On décante le liquide sur un petit filtre et on lave le résidu

en se servant de la fiole à jet, où l'on a mis un mélange de : 100 gr. de solution molybdique, 20 gr. d'acide azotique ($d =$ 1,20), 80 gr. d'eau distillée.

On renouvelle plusieurs fois le lavage avec peu de liquide, afin de ne pas dissoudre une quantité appréciable du précipité, et on fait passer sur un petit filtre. On s'arrête quand le dernier liquide de lavage ne donne plus aucun trouble par l'addition d'ammoniaque en excès et d'un peu de carbonate, ce qui indique l'absence de fer et de chaux en quantité sensible.

Le précipité est du phosphomolybdate d'ammonium, qui, à l'état de pureté, et lorsqu'il a été séché à 100° répond à la formule[1] :

$$P^2O^5.24MoO^3.3(AzH^4)^2O.3H^2O$$

Pour que le précipité de phosphomolybdate soit pur, il faut, ainsi que nous l'avons déjà dit (page 515), que la dissolution ne renferme pas de silice, ni d'acide arsénique; bien que la précipitation du silicomolybdate et celle de l'arséniomolybdate se fassent plus difficilement et à plus haute température que celle du phosphomolybdate d'ammonium, il est prudent de les éliminer complètement, avant de chercher à doser le phosphore.

La présence de matières organiques, notamment d'acide tartrique, rend la précipitation du phosphomolybdate plus difficile et incomplète. Celle des iodures et des diverses substances, qui peuvent agir comme réducteurs sur l'acide molybdique, doit également être évitée. On doit enfin signaler que le dosage est moins exact en présence d'une quantité importante de chlorure, d'oxalate ou de citrate d'ammonium, tandis qu'au contraire l'azolate d'ammonium parait rendre la précipitation plus facile et plus complète.

Sonnenschein[2] a conseillé d'employer le réactif molybdique seulement pour isoler l'acide phosphorique des bases qui l'accompagnent et d'effectuer le dosage à l'état de pyrophosphate de magnésium.

1. A Carnot, *Méthodes d'analyse des fontes, fers et acers*, p. 68; — *Ann. des mines*, 1895.
2. *Journal für prakt. Chemie*, LIII, p. 343.

Cette réserve se justifie lorsqu'on ne peut pas être certain que le précipité de phosphomolybdate soit pur et réponde à la composition théorique ; mais dans le cas contraire, il y a avantage, au point de vue de l'exactitude comme à celui de la rapidité, à faire le dosage sous la forme de phosphomolybdate, surtout pour de très petites quantités de phosphore à déterminer.

De là deux façons différentes d'opérer, qui vont être indiquées l'une sous les titres A et A', l'autre sous les titres B et B'.

Le dosage à l'état de pyrophosphate de magnésium est satisfaisant lorsqu'il y a une quantité notable de phosphore ; mais il laisse à désirer s'il y en a très peu ; car 1 de phosphore ne donne que 2,29 d'anhydride phosphorique et 3,58 de pyrophosphate. 100 parties de pyrophosphate renferment 27,928 de phosphore ou 63,964 d'anhydride phosphorique.

On peut avoir une précision plus grande, en pesant directement le phosphomolybdate desséché à 100° ; car ce composé ne renferme, pour 100, que 1,628 de phosphore ou 3,729 d'anhydride phosphorique ; 1 partie de phosphore correspond à 61,42 de phosphomolybdate simplement desséché, c'est-à-dire 17 fois le poids du pyrophosphate correspondant.

A. *Procédé de dosage à l'état de pyrophosphate de magnésium.* — On transforme le phosphomolybdate en phosphate ammoniaco-magnésien, en dissolvant le précipité jaune, sur le filtre et dans le vase où l'on a laissé une partie du dépôt, au moyen d'une dissolution d'ammoniaque étendue de 3 parties d'eau, puis versant dans la liqueur ammoniacale de la mixture magnésienne en quantité convenable.

On mêle et on laisse à froid pendant plusieurs heures. La précipitation se fait bien, le liquide étant peu étendu. Il suffit ensuite de filtrer, de laver avec de l'eau ammoniacale, puis de sécher, séparer, calciner et peser le pyrophosphate de magnésium ($Mg^2P^2O^7$).

A'. *Modification.* — Le phosphomolybdate ayant été précipité à la température de 40°, on le lave par décantation seulement, on redissout par l'ammoniaque la petite portion entraînée

sur le filtre, et on reçoit la liqueur dans la fiole sur la portion principale du précipité, qu'elle dissout ; puis on ajoute de l'acide tartrique, qui permet d'acidifier ensuite la liqueur par l'acide azotique sans précipitation de phosphomolybdate ; enfin, on ajoute un excès d'ammoniaque (qui ne donne aucune précipitation d'alumine ou d'oxyde de fer), puis de la mixture magnésienne, et l'on recueille le phosphate ammoniaco-magnésien que l'on traite de la manière habituelle (*A. Villiers* et *F. Borg*, *C. R.*, 1894).

B. *Procédé de dosage à l'état de phosphomolybdate.* — Après avoir effectué la précipitation du phosphomolybdate, on le reçoit sur un double filtre, formé par la superposition de deux petits filtres tarés égaux. On lave au moyen d'un liquide préparé avec 10 gr. de solution molybdique, 10 gr. d'acide azotique, 15 gr. d'azotate d'ammonium et de l'eau pour compléter 100 centimètres cubes. Enfin, on fait passer tout le précipité sur le filtre et on achève le lavage avec quelques centimètres cubes seulement d'eau pure, versée avec une pipette et enlevée rapidement à la trompe, afin d'éliminer tous les sels solubles. On sèche, on sépare les deux filtres, on achève la dessiccation à 100° et on pèse dans deux tubes munis de bouchons et tarés.

Avec les filtres sans cendres actuellement préparés, il y a quelque avantage à éviter l'emploi d'un double filtre et dans ce but à fixer la tare d'un filtre unique à l'aide de poids marqués. Il arrive quelquefois, en effet, qu'un peu de phosphomolybdate, passant accidentellement à travers le premier filtre, est retenu par le second, augmentant ainsi son poids, ce qui entraîne une erreur dans la pesée finale.

B'. *Modification.* — Dans certains cas, notamment celui des produits sidérurgiques, ou l'on doit rechercher une quantité minime de phosphore en présence d'une quantité relativement énorme de fer et quelquefois un peu d'arsenic, il peut y avoir avantage à exécuter successivement deux précipitations du phosphomolybdate : l'une à la température d'environ 100°, afin de réunir la totalité du phosphore et de le séparer de la

presque totalité des métaux et de l'acide arsénique ; la seconde à 40°, afin d'obtenir un précipité de composition tout à fait normale (*A. Carnot*, *C. R.*, et *Annales des Mines*, 1893).

Nous exposerons les détails de l'opération dans le chapitre consacré à l'analyse des fontes, fers et aciers (tome III de cet ouvrage.

C. *Procédé alcalimétrique de Mauermann*[1]. — Ce procédé volumétrique est basé sur la dissolution du phosphomolybdate bien lavé dans un volume connu d'une solution ammoniacale titrée, et sur la détermination de l'excès d'ammoniaque, qui ne contribue pas à maintenir le sel molybdique dissous.

On prépare une solution sulfurique étendue et une solution ammoniacale correspondante ($d = 0,98$ environ). On emploie comme indicateur une solution alcoolique de coralline. La correspondance entre les proportions de la solution ammoniacale et de l'acide phosphorique s'établit en partant d'un volume déterminé d'une solution titrée de phosphate. On précipite par le réactif molybdique, on lave le précipité à l'eau distillée alcoolisée jusqu'à neutralité absolue des eaux de lavage. Le filtre et son contenu sont placés dans le vase où s'est effectuée la précipitation ; on y verse avec une burette graduée la solution ammoniacale étendue, en agitant continuellement, jusqu'à dissolution complète du phosphomolybdate. L'excès d'ammoniaque est déterminé par l'acide sulfurique titré, et l'on obtient ainsi par différence le volume d'ammoniaque correspondant à l'acide phosphorique mis en expérience, ce qui permet d'établir le titre de la solution ammoniacale qui servira dans les mêmes conditions pour effectuer les dosages.

D. *Procédé oxydimétrique d'Emmerton*[2]. — Il est fondé sur la réduction de l'acide molybdique par le zinc et l'acide sulfurique en un composé intermédiaire qui peut être titré par le permanganate.

Le phosphomolybdate soigneusement lavé est dissous dans de l'ammoniaque diluée (1 volume d'ammoniaque dans 4 vo-

1. *Stahl und Eisen*, 1891, p. 138.
2. *The chemical analysis of Iron*, by A. Blain, 1891, p. 95.

lumes d'eau); on introduit dans cette solution 10 grammes de zinc pur et on acidule par de l'acide sulfurique étendu (1 d'acide pour 4 d'eau). La réduction est favorisée par une douce chaleur, elle est généralement complète en un quart d'heure; quand la coloration est devenue jaune, on sépare le zinc par décantation et l'on titre aussitôt avec le permanganate.

La réduction par le zinc conduit à l'oxyde intermédiaire $Mo^{12}O^{19}$, dont l'oxydation à l'aide du permanganate s'établit d'après la formule suivante :

$$5Mo^{12}O^{19} + 17K^2Mn^2O^8 = 60MoO^3 + 17K^2O + 34MnO.$$

D'après cela, on obtient le titre en acide molybdique d'une solution de permanganate en multipliant par 0,9076 son titre en fer métallique. On passe du titre en acide molybdique au titre en phosphore, en observant que dans le phosphomolybdate $24MoO^3$ correspondent à 1 de P^2O^5; le phosphore correspond donc à 1,794 0/0 d'acide molybdique.

Une solution de permanganate, dont 1 centimètre cube correspondrait à $0^{gr},0001$ de phosphore, devrait donc oxyder $0^{gr},006141$ de fer par centimètre cube et contiendrait $3^{gr},468$ de sel par litre. Il est bon d'en vérifier la teneur en opérant un dosage dans des conditions analogues sur un volume connu d'une solution titrée de phosphate.

Ce procédé fournit des résultats satisfaisants pour la détermination de faibles quantités de phosphore; il est d'un emploi plus sûr et donne des chiffres plus constants que le procédé alcalimétrique.

Séparation de l'acide phosphorique des différentes bases au moyen de l'étain[1].

Lorsqu'on attaque de l'étain métallique par l'acide azotique en présence d'acide phosphorique, il se fait de l'acide métastannique, avec lequel l'acide phosphorique forme une combinaison insoluble. On peut en profiter pour isoler cet acide des différentes bases. Cependant il faut remarquer que l'alumine

1. D'après les recherches de Reynoso, W. Reissig, Aimé Girard (*C. R.*, LIV; 468), Bœber.

et l'oxyde de fer ne restent pas en totalité dans la dissolution, mais qu'une partie de ces oxydes est entrainée avec le composé insoluble. Pour les séparer en même temps que les autres bases, on suit les indications données par Aimé Girard.

La substance phosphatée est dissoute par l'acide azotique concentré; on suppose qu'elle ne renferme pas de chlorure. Dans la dissolution encore concentrée, on met de l'étain pur sous forme de petits fragments, en poids au moins 6 fois égal à celui de l'acide phosphorique supposé. On chauffe cinq ou six heures; la liqueur devient claire et le précipité formé contient tout l'acide phosphorique à l'état de phosphate d'étain, en même temps que l'acide métastannique en excès et un peu d'alumine et d'oxyde ferrique, si la matière en contenait. On lave par décantation, puis sur un filtre et on fait ensuite tomber le précipité dans une fiole, où on le laisse digérer pendant deux heures environ avec du sulfure d'ammonium; le composé phosphaté et l'acide métastannique se dissolvent, tandis que le fer reste à l'état de sulfure et l'alumine à l'état d'hydrate, insolubles dans le sulfhydrate. On décante, on lave le résidu avec du sulfhydrate chaud et ensuite avec de l'eau sulfhydratée.

Le résidu insoluble est traité par l'acide azotique étendu, et la liqueur réunie à la première liqueur azotique, renfermant les bases qui n'ont pas été précipitées avec le composé métastannique.

Quant à la dissolution sulfhydratée, qui contient le sulfure d'étain et le phosphate d'ammonium, elle est additionnée de mixture magnésienne, et le précipité cristallin qui se forme sert au dosage de l'acide phosphorique.

S'il y avait, en même temps, de l'acide arsénique, il faudrait décomposer les sulfosels par l'acide acétique, pour précipiter les deux sulfures d'étain et d'arsenic, et doser ce dernier; on ferait ensuite la précipitation du phosphate ammoniaco-magnésien.

Cette méthode peut être employée pour l'analyse des phosphates de calcium, contenant plus ou moins de magnésie,

d'alumine, d'oxyde ferrique ; après élimination de l'acide phosphorique par l'étain, on peut faire dans de bonnes conditions la série des autres dosages. Quant à l'acide phosphorique, on le dose, soit dans la même opération, soit dans une autre, au moyen du molybdate d'ammonium.

Elle trouve aussi son application naturelle dans l'analyse des bronzes phosphoreux. Comme il y a, en général, peu de phosphore comparativement à la proportion d'étain, l'attaque par l'acide azotique concentré donne un résidu insoluble contenant tout l'étain et le phosphore. Après lavage, le résidu insoluble sert à la recherche de ces deux éléments.

SÉPARATION DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE ET DE BASES DIVERSES

A. *Alcalis.* — I. La séparation de l'acide phosphorique et des alcalis se fait aisément par l'azotate d'argent. La solution, neutre ou faiblement azotique, est additionnée d'azotate d'argent, puis de carbonate d'argent pour neutraliser la liqueur. Le phosphate d'argent, dont la précipitation est complète sans chauffer, est lavé avec soin, puis dissous dans l'acide azotique étendu. L'argent est précipité par de l'acide chlorhydrique et l'acide phosphorique dosé dans la liqueur filtrée sous forme de phosphate ammoniaco-magnésien.

La liqueur débarrassée du phosphate d'argent sert au dosage des alcalis.

II. Dans le cas d'une solution chlorhydrique, les sels d'argent peuvent être remplacés par de l'acétate et du carbonate de plomb. Le précipité formé de phosphate et de chlorure de plomb est traité par l'acide azotique et le plomb précipité par l'acide sulfurique et l'alcool. La liqueur filtrée sert au dosage de l'acide phosphorique par la mixture magnésienne, après élimination de l'alcool par ébullition.

La liqueur, séparée du phosphate de plomb, est débarrassée par l'hydrogène sulfuré de la petite quantité de plomb restée dissoute ; elle ne contient plus que les alcalis que l'on sépare par les méthodes particulières.

III. Si la liqueur est chlorhydrique, on peut encore ajouter du chlorure ferrique, neutraliser par l'ammoniaque, faire bouillir, séparer le phosphate et l'oxyde ferrique, puis doser les alcalis dans la liqueur filtrée.

L'acide phosphorique combiné au fer seul reste sur le filtre ; on le sépare par l'une des méthodes indiquées plus loin (D, E).

B. *Terres alcalines.* — I. La solution azotique ou chlorhydrique est précipitée par addition d'acide sulfurique et d'alcool. Les sulfates de calcium, strontium, baryum, sont séparés par filtration. L'alcool est chassé par ébullition et l'acide phosphorique précipité par la mixture magnésienne.

S'il n'y a que des sels de baryum, il suffira d'employer l'acide sulfurique pour en opérer la séparation préalable, on dosera ensuite l'acide phosphorique.

II. L'emploi de l'azotate de bismuth dans les conditions indiquées plus haut pour le dosage de l'acide phosphorique (p. 519) convient très bien aussi pour opérer sa séparation des alcalis, des terres alcalines et même de l'alumine et pour le dosage ultérieur de ces bases.

III. *Magnésie.* — La liqueur est additionnée de chlorure ferrique et de carbonate de baryum ; on abandonne plusieurs heures à froid en agitant de temps à autre.

L'oxyde ferrique précipité entraîne l'acide phosphorique. La liqueur filtrée contient la magnésie et la portion de la baryte qui s'est dissoute ; on y précipite la baryte par l'acide sulfurique et la magnésie par le phosphate de sodium et l'ammoniaque.

C. *Alumine et oxyde de fer.* — I. La solution azotique reçoit de l'étain en grenaille représentant environ 6 à 7 fois le poids supposé d'acide phosphorique. On chauffe six heures.

Le précipité formé contient de l'acide métastannique hydraté et du phosphate d'étain avec un peu de phosphate d'alumine et de phosphate ferrique. La liqueur filtrée contient la plus grande partie de l'aluminium et du fer. Elle peut encore contenir une

petite quantité d'étain, si l'acide azotique n'est pas assez concentré.

Le précipité bien lavé est mis en digestion avec du sulfure d'ammonium pendant deux heures. L'alumine et l'oxyde de fer entraînés avec l'acide phosphorique restent seuls insolubles, à l'état d'oxyde et de sulfure ; on les retient sur un filtre et, après lavage, on les dissout par l'acide azotique étendu et on les joint à la solution azotique des bases.

La liqueur sulfhydratée qui contient l'étain et l'acide phosphorique est précipitée directement par la mixture magnésienne.

II. L'emploi du molybdate d'ammonium dans les conditions indiquées plus haut (p. 531) donne de bons résultats. Cependant la séparation des oxydes d'avec l'acide molybdique est assez pénible et même incomplète dans certains cas.

D. *Bases précipitables au moyen du sulfure d'ammonium.* — I. La solution chlorhydrique est additionnée d'acide tartrique, de sel ammoniac, d'ammoniaque et de sulfure d'ammonium. Après repos, on retient les sulfures sur un filtre et l'on additionne la liqueur de mixture magnésienne pour doser le phosphore. Le précipité, redissous dans l'acide chlorhydrique, puis reproduit par l'ammoniaque et un peu de mixture sert au dosage du phosphore.

Les bases débarrassées d'acide phosphorique sont séparées les unes des autres par les méthodes ordinaires. Cette façon d'opérer ne convient pas en présence du nickel qui se sépare incomplètement.

II. En présence du nickel et de la plupart des métaux, on peut avoir recours à la précipitation de l'acide phosphorique par l'étain, suivant la méthode décrite plus haut (p. 536).

E. *Bases précipitables par l'hydrogène sulfuré.* — La solution chlorhydrique est traitée par un courant d'hydrogène sulfuré ; les métaux précipités à l'état de sulfures sont recueillis, lavés, puis séparés et dosés.

L'acide phosphorique est déterminé dans la liqueur à l'aide de la mixture magnésienne, avec les précautions d'usage.

F. *Toutes les bases à l'exception de l'alumine (et de l'oxyde mercurique).* — La solution azotique placée dans une capsule de platine est additionnée de mercure métallique, puis chauffée au bain-marie jusqu'à évaporation complète. Il doit rester une petite quantité de mercure libre. On reprend par un peu d'eau et on renouvelle l'évaporation jusqu'à disparition complète de toute odeur d'acide azotique.

En reprenant une dernière fois par l'eau chaude, l'acide phosphorique reste complètement insoluble avec de l'azotate basique de mercure et un peu de mercure métallique. Si la solution primitive contenait du fer, il s'en trouverait une petite partie dans ce résidu insoluble. Les autres bases passent dans la liqueur; on les sépare en utilisant les méthodes connues.

Pour déterminer l'acide phosphorique insolubilisé, on attaque le résidu par un mélange de carbonates de sodium et de potassium en chauffant d'abord lentement pendant une demi-heure sous une hotte à fort tirage, puis portant au rouge vif. On reprend par l'eau chaude après refroidissement de la masse fondue. On filtre, s'il y a lieu, pour séparer l'oxyde de fer entraîné et, après sursaturation de la solution par l'acide chlorhydrique, on précipite par l'ammoniaque et la mixture magnésienne (Rose).

G. *Métaux proprement dits.* — L'emploi des méthodes électrolytiques présente de sensibles avantages pour la séparation de l'acide phosphorique et de divers métaux, qui peuvent être déposés par le courant, tels que l'antimoine, l'étain, le cuivre, le cadmium, le nickel, le cobalt, le zinc et le plomb.

EXAMEN DE QUELQUES MATIÈRES PHOSPHATÉES

I. — Analyse de phosphates

CONTENANT CHAUX, ALUMINE, OXYDE DE FER, MAGNÉSIE, ETC.

1° **Méthode des sulfates insolubles dans l'alcool.** — On dissout dans un faible excès d'acide azotique (il faut éviter la présence d'un autre acide); on ajoute un peu de SO^4H^2 et on évapore jusqu'aux premières vapeurs pour expulser tout l'acide azotique, qui a servi seulement de dissolvant. Il importe que SO^4H^2 soit en très faible excès. On ajoute de l'eau, puis du sulfate d'ammonium, on agite vivement et laisse plusieurs heures en repos; puis, on fait passer dans une fiole un peu grande et on ajoute un fort excès d'alcool, on agite et laisse reposer vingt-quatre heures. On a ainsi, en présence de l'alcool : 1° un précipité composé : de sulfates simples de calcium, de baryum, de strontium, et de sulfates doubles ammoniacaux de magnésium, d'aluminium et de fer; 2° une liqueur renfermant : de l'alcool, des acides phosphorique et sulfurique, des sulfates de fer et d'ammonium.

On filtre, on lave longtemps par décantation et sur le filtre avec de l'alcool un peu étendu. Dans la dissolution, on ajoute beaucoup d'eau et on chauffe doucement, afin de chasser l'alcool, sans que l'acide sulfurique puisse, en agissant sur lui, donner naissance à des produits organiques noirâtres, qui compromettraient le dosage. Quand toute odeur d'alcool a disparu, on précipite le fer par l'ammoniaque et le sulfure d'ammonium; on filtre pour isoler FeS, on ajoute de la mixture magnésienne et on dose l'acide phosphorique à l'état de pyrophosphate de magnésium.

Ce procédé de séparation réussit bien, quand l'opérateur en a l'habitude; il faut surtout n'employer qu'un très faible excès de SO^4H^2; sans quoi, il pourrait rester dans la liqueur des sulfates de magnésium ou d'aluminium.

Dans le précipité on peut doser les terres alcalines, l'alumine et la seconde partie de l'oxyde de fer, après avoir décomposé les sulfates par ébullition avec du carbonate de sodium.

2° **Méthode à l'acétate.** — On dissout par l'acide chlorhydrique, on élimine, s'il y a lieu, la silice, par évaporation à sec et reprise par l'acide chlorhydrique et l'eau bouillante.

On neutralise par l'ammoniaque en léger excès, ajoutée peu à peu, en remuant constamment la liqueur préalablement refroidie. Si la température s'élève, on refroidit en agitant la fiole dans l'eau froide. On détermine ainsi un précipité de phosphates de calcium, magnésium, aluminium et fer.

On verse de l'acide acétique dans la liqueur froide, de manière à obtenir une légère acidité et à redissoudre les phosphates de calcium et de magnésium, tandis que ceux d'aluminium et de fer restent insolubles. On filtre et lave.

On redissout sur le filtre les phosphates insolubles par l'acide azotique dilué; puis, on ajoute du nitromolybdate et on laisse vers 40° afin d'opérer la précipitation du phosphomolybdate. Dans la liqueur acide on précipite le fer et l'aluminium par l'ammoniaque, que l'on additionne de sulfhydrate, afin d'éviter l'entraînement d'acide molybdique. On obtient ainsi un précipité comprenant le sulfure de fer et l'alumine, qu'on retient sur un filtre et qu'on dose.

La dissolution acétique faible, contenant une partie de l'acide phosphorique avec les terres alcalines, est traitée à froid par de l'oxalate d'ammonium; l'oxalate de calcium se forme et se dépose du jour au lendemain; il faut décanter deux fois le liquide surnageant, en le remplaçant par de l'eau, et ensuite chauffer à 100° pour donner au précipité une consistance suffisante et pouvoir le recevoir sur un filtre.

En ajoutant de l'ammoniaque en excès dans la liqueur phosphatée, on précipite et on dose la magnésie sous forme de pyrophosphate.

En versant de la mixture magnésienne dans la liqueur filtrée, on précipite le reste de l'acide phosphorique de la dissolution. On doit y ajouter l'acide phosphorique entraîné avec l'alumine et l'oxyde ferrique, et celui qui a accompagné la magnésie, pour avoir le dosage total de l'acide phosphorique. On peut le contrôler par l'opération suivante.

Dosage rapide de l'acide phosphorique seul. — On emploie la méthode au citrate (p. 523) et on termine par un dosage volumétrique au moyen du sel uranique (p. 525).

II. — Os modernes[1]

On commence par une incinération sur une quantité suffisante des os, afin de faire disparaître la matière organique, et l'on procède ensuite aux différents dosages.

1° **Fluor.** — Opérer sur 5 grammes de cendres, doser le fluor sous forme de fluosilicate de potassium (p. 395).

2° **Chlore.** — Opérer sur 1 ou 2 grammes de cendres, que l'on dissout dans l'acide azotique étendu. Précipiter par l'azotate d'argent.

3° **CO^2.** — Opérer sur 2 grammes. Attaquer par l'acide azotique et recueillir l'acide carbonique dans une solution de chlorure de baryum ammoniacal.

4° **P^2O^5, CaO, MgO, Al^2O^3, Fe^2O^3.** — Opérer sur 2 grammes de cendres. Attaquer par HCl, évaporer à sec plusieurs fois pour éliminer Fl, reprendre par HCl et eau chaude, filtrer, saturer par l'ammoniaque étendue jusqu'à commencement de précipitation à froid. Le trouble est redissous par de l'acide acétique ajouté peu à peu en léger excès. On obtient un faible résidu de phosphates d'aluminium et de fer, et l'on peut admettre, comme approximation suffisante, que la moitié du poids de ce résidu calciné correspond aux deux oxydes et l'autre moitié à l'acide phosphorique entraîné.

Étendre la liqueur à 200 centimètres cubes, prendre seulement 100 centimètres cubes, ajouter à froid de l'oxalate d'ammonium ; après repos de quelques heures recueillir sur un filtre l'oxalate de calcium, qu'on lave à l'eau bouillante et qu'on transforme en chaux vive par calcination.

La solution filtrée, additionnée de 1/4 d'ammoniaque et abandonnée au repos vingt-quatre heures, fournit la magnésie sous forme de phosphate ammoniaco-magnésien.

La liqueur est précipitée par la mixture magnésienne et le

1. A. Carnot, *Ann. des Mines*, 1893, I.

poids du phosphate calciné fait connaître l'acide phosphorique qui était resté en solution.

Dosage rapide de l'acide phosphorique seul. — Attaquer 4 grammes de cendres d'os en poudre fine par 100 centimètres cubes d'acide sulfurique à 5 0/0. Agiter souvent en favorisant l'attaque par la chaleur. Étendre à 500 centimètres cubes, filtrer. Mesurer 125 centimètres cubes et verser une solution de soude jusqu'à formation d'un trouble persistant, que l'on fait disparaître par quelques gouttes d'acide azotique. Ajouter 1 centimètre cube d'acide citrique à 50 0/0, puis 10 centimètres cubes d'une solution d'acétate de sodium. Titrer enfin avec la solution d'azotate uranique, comme il est indiqué page 525. Le titre de la solution uranique aura dû être établi dans les mêmes conditions, en partant de phosphate de calcium pur, ou d'un phosphate de calcium impur dont la teneur en P^2O^5 aura été exactement fixée par une méthode pondérale.

III. — Phosphates minéraux

(apatites, phosphorites, os fossiles)

1° **Fluor**; 2° **Chlore**; 3° **Acide carbonique.** — Ces composants sont déterminés comme il est dit dans le paragraphe précédent relatif aux os modernes. Le fluor, lorsqu'il est en quantité notable, peut être dosé en suivant l'une des deux méthodes exposées pages 395 et 403.

4° **Perte par calcination sur deux grammes.** — Dessiccation à 110° jusqu'a poids constant et calcination au rouge vif; la première différence de poids correspond à l'eau d'hydratation et la seconde à l'eau combinée, à l'acide carbonique et aux matières organiques.

5° **Autres éléments.** — Attaquer 5 grammes par l'acide chlorhydrique, évaporer à sec à plusieurs reprises. Pour les analyses industrielles, on peut opérer dans la porcelaine ; pour les analyses scientifiques, on donnera la préférence au platine. Reprise par l'acide chlorhydrique étendu de 10 volumes d'eau

(environ 12 centimètres cubes d'acide par gramme de phosphate).

Digestion d'une demi-heure à 100° ; filtration sur filtre taré, pesée, puis calcination et pesée nouvelle. On connait ainsi le poids des matières organiques et celui du résidu minéral inattaqué par l'acide. A ce dernier résidu il convient d'ajouter, au titre de silice, un poids calculé à raison de 0,3846 de SiO^2 pour 1 de CaF^2 dosé.

La liqueur filtrée peut être étendue à 500 centimètres cubes ; on en prélève à différentes reprises 100 centimètres cubes pour les divers dosages : acide phosphorique, alumine, fer, chaux, magnésie, etc.

6° **Magnésie. Acide phosphorique.** — 100 centimètres cubes de liqueur chlorhydrique sont additionnés d'ammoniaque jusqu'à trouble persistant, que l'on fait disparaître par addition d'acide citrique en dissolution à 50 0/0. Si la liqueur est redevenue acide, on la rend ammoniacale, ce qui ne doit produire aucun trouble ; dans le cas contraire, on doit recommencer les additions successives d'acide citrique, puis d'ammoniaque jusqu'à l'obtention d'une solution basique et limpide. Verser peu à peu dans la liqueur, tout en agitant, un cinquième de son volume d'ammoniaque, laisser en repos quinze heures et recueillir le phosphate ammoniaco-magnésien, correspondant à la totalité de la magnésie.

Après lavage à l'eau ammoniacale, on le dissout dans l'acide azotique étendu et on le précipite à nouveau par l'ammoniaque et la mixture magnésienne. Le précipité ainsi purifié fournit le dosage de la magnésie totale et celui d'une première partie de l'acide phosphorique.

La liqueur débarrassée de la magnésie est additionnée lentement et en agitant de mixture magnésienne, qui précipite le reste de l'acide phosphorique. Après nouveau repos, on traite ce précipité comme le précédent, et l'ensemble des deux pesées fournit l'acide phosphorique total.

7° **Chaux.** — 100 centimètres cubes sont additionnés d'ammoniaque jusqu'à trouble persistant, en évitant toute

élévation de température due à la neutralisation de l'acide par la base ; on refroidit au besoin dans un courant d'eau. On rend franchement acétique, on filtre pour éliminer les phosphates d'aluminium et de fer restés insolubles, on précipite à froid par l'oxalate d'ammonium.

8° **Chaux, alumine, oxydes de manganèse et de fer** (F. Jean). — La liqueur provenant de la détermination de l'acide phosphorique (opération 6°) est fortement concentrée (jusqu'à 15 à 20 centimètres cubes), puis additionnée de 25 centimètres cubes d'acide sulfurique à 66° et 5 centimètres cubes d'acide azotique fumant. On chauffe à 100°. Après un quart d'heure d'ébullition environ, la solution devient incolore, surtout si l'on prend soin d'ajouter de temps en temps quelques centimètres cubes d'acide azotique.

On laisse alors refroidir, on étend d'eau distillée, on insolubilise le sulfate de calcium par l'alcool et on filtre (dosage de contrôle de la chaux).

La liqueur, portée à l'ébullition pour éliminer l'alcool, est additionnée de quelques cristaux de chlorate de potassium, chauffée encore, puis précipitée par l'ammoniaque, qui fournit les deux peroxydes de fer et d'aluminium.

S'il y a du manganèse, le précipité mixte est attaqué au creuset du platine par du carbonate de sodium et du nitre. La masse fondue reprise par l'eau donne le fer insoluble, tandis que le manganèse dissous peut être titré par le permanganate. L'alumine se déduit par différence.

Recherche et dosage spécial de l'alumine (H. Lasne)[1]. — Le phosphate est attaqué par de l'acide chlorhydrique, on évapore à sec, à la température de 120°. On reprend par de l'acide chlorhydrique étendu au dixième (environ 12 centimètres cubes d'acide étendu par gramme de phosphate). On laisse digérer quelque temps vers 100°, on étend à 500 centimètres cubes et, après refroidissement, on prélève un volume déterminé de la liqueur claire (soit la moitié). Cette partie aliquote est versée dans une capsule de nickel contenant déjà environ 15 centi-

1. Henri Lasne, *Annales de Chimie analytique*, 1897, p. 81 et 103.

mètres cubes d'eau, 5 grammes de soude caustique pure et 3 à 400 milligrammes de phosphate de sodium. Après digestion à 100° pendant une heure, on étend à un volume déterminé, soit 250 centimètres cubes, dont on prélève seulement 200 centimètres cubes, correspondant aux 2/5 de la prise d'essai primitive.

Ces 200 centimètres cubes sont additionnés de 30 centimètres cubes d'une solution de chlorure d'ammonium à 125 grammes par litre, puis d'acide chlorhydrique jusqu'à complet éclaircissement et enfin d'ammoniaque en faible excès. Le phosphate d'aluminium se précipite ; on porte cinq minutes à l'ébullition et on recueille sur un filtre.

Le précipité lavé sommairement est redissous dans l'acide chlorhydrique étendu. La solution est additionnée de $3^{cc},5$ de phosphate d'ammonium à 10 0/0, puis neutralisée par l'ammoniaque jusqu'à léger trouble que l'on fait disparaître avec quelques gouttes d'acide, étendue à 250 centimètres cubes environ, enfin additionnée de 10 centimètres cubes d'hyposulfite d'ammonium à 150 grammes par litre. On porte à l'ébullition pendant une demi-heure, en maintenant un volume à peu près constant ; on ajoute alors 5 gouttes d'acétate d'ammonium et on continue l'ébullition cinq minutes encore ; puis on recueille le précipité sur un filtre, on le lave à l'eau chaude et on le pèse après vigoureuse calcination.

1 de $AlPO^4$ ou $Al^2O^3P^2O^5$ renferme 0,418 de Al^2O^3.

Cette méthode précise n'est pas sans difficultés ; elle exige l'emploi de réactifs qu'il est difficile de trouver purs dans le commerce, notamment la soude caustique, qui est rarement exempte de silice et d'alumine. Cependant, quand tous les réactifs sont purs et la méthode bien en mains, l'opération devient assez facile et assez rapide.

IV. — Essai des superphosphates

Acide phosphorique soluble dans l'eau. — Dix grammes de substance sont triturés à plusieurs reprises dans un mortier à bec

avec 50 à 60 centimètres cubes d'eau distillée, que l'on renouvelle plusieurs fois en décantant, après repos, dans un ballon de 1 litre. Après cinq ou six traitements, on fait passer dans le ballon jaugé la totalité du résidu, on complète le volume avec de l'eau distillée et on agite fréquemment pendant deux heures.

100 centimètres cubes du liquide clair passé au travers d'un filtre sec sont précipités par la mixture magnésienne en présence d'acide citrique (p. 523). La méthode de dosage par le molybdate après addition d'azotate d'ammonium (p. 531) ou le dosage volumétrique direct par le sel uranique après addition d'acétate de sodium (p. 527) peuvent être également utilisés, mais sur 50 centimètres cubes seulement; la méthode volumétrique ne sera directement appliquée que si l'addition d'acétate de sodium n'a produit aucun trouble dû à la précipitation de phosphates d'aluminium et de fer.

Acide phosphorique total. — On procède comme pour les phosphates naturels : attaquer par HCl, chauffer pendant une heure, évaporer à sec à 120°, reprendre par l'acide chlorhydrique et l'eau, précipiter par la mixture magnésienne en présence de citrate d'ammonium. On termine par un dosage pondéral (p. 523) ou le plus souvent par un dosage volumètrique par le sel uranique (p. 527).

Acide phosphorique assimilable. — On désigne communément sous le nom d'acide phosphorique *assimilable* celui qui se dissout dans une solution de citrate d'ammonium. Ce réactif est ordinairement préparé de la manière suivante (Joulie) : dans un grand vase à précipité on dissout 400 grammes d'acide citrique au moyen de 500 centimètres cubes d'ammoniaque à 22°; on laisse refroidir et on verse dans un flacon jaugé de 1 litre, qu'on finit de remplir avec de l'ammoniaque.

On commence par opérer l'épuisement complet du superphosphate par l'eau et le citrate ammoniacal. A cet effet, on en place 2 grammes dans un mortier, on délaye avec 10 centimètres cubes d'eau ; la pâte obtenue est lavée plusieurs fois par décantation, en faisant passer le liquide à travers un petit

filtre. Après cinq ou six lavages, on complète à 100 centimètres cubes le volume de la solution aqueuse; on place le filtre et son contenu dans le mortier avec 80 centimètres cubes du citrate ammoniacal; on triture bien et on transvase avec de l'eau dans une fiole de 200 centimètres cubes; on remplit à peu près la fiole, on laisse digérer une heure aux environs de 35° en agitant fréquemment; après refroidissement, on complète le volume exact par un peu d'eau et on agite; puis, on verse sur un filtre double sec.

La moitié du liquide clair ou 100 centimètres cubes sont mêlés à la moitié du liquide provenant de l'épuisement par l'eau (50 centimètres cubes); on ajoute enfin la mixture magnésienne et l'on recueille, après douze à quinze heures de repos, le phosphate ammoniaco-magnésien; on lave à l'ammoniaque étendue, on calcine et on pèse, en observant les précautions d'usage; ou bien on fait sur le précipité un dosage volumétrique de l'acide phosphorique (p. 527).

V. — Recherche de l'acide phosphorique dans la terre végétale ou dans les roches[1]

On traite 25 ou 50 grammes de terre ou de roche pulvérisée, préalablement grillée, d'abord par l'acide chlorhydrique étendu jusqu'à cessation de l'effervescence, puis par l'eau régale à l'ébullition. On étend et on filtre la dissolution obtenue. Elle est ordinairement colorée en jaune par le perchlorure de fer et contient souvent de l'alumine en quantité suffisante pour la suite de l'opération; cependant, pour suivre la même règle dans tous les cas, il convient d'ajouter $0^{gr},2$ ou $0^{gr},3$ d'alumine sous forme de chlorure.

On sature en majeure partie les acides par l'ammoniaque, puis on verse du carbonate de sodium, jusqu'à ce qu'il se produise un léger changement de teinte dans la liqueur froide, qui doit d'ailleurs rester parfaitement limpide. On ajoute alors

1. Ad. Carnot, *C. R.*, 7 avril 1884.

une solution étendue d'hyposulfite de sodium, qu'on mélange rapidement par agitation, et l'on voit la liqueur se colorer en violet, puis devenir complètement incolore. A ce moment, on y verse encore une dissolution composée d'un mélange d'hyposulfite et d'acétate de sodium (environ 5 grammes de chaque sel), et l'on chauffe à l'ébullition, qu'on entretient pendant un quart d'heure; on filtre et on lave à l'eau bouillante le précipité de soufre et d'alumine hydratée et phosphatée, de manière à le débarrasser entièrement des sels de fer.

Le précipité est séché, puis calciné doucement dans une petite capsule de porcelaine, que l'on a soin de couvrir au début, afin d'empêcher le plus possible la formation d'acide sulfurique pendant la combustion du soufre. L'acide phosphorique se trouve sûrement à l'état tribasique dans le produit calciné (p. 516).

On redissout dans quelques centimètres cubes d'acide nitrique et l'on chauffe de manière à évaporer la majeure partie de cet acide; on étend d'eau, on filtre et l'on reçoit dans une autre capsule de porcelaine le liquide, qui doit occuper un volume de 30 centimètres cubes environ.

On y verse la dissolution de nitromolybdate d'ammonium préparée à l'avance suivant les règles connues (p. 528) et on laisse à température très modérée (vers 40°) pendant vingt-quatre heures. On décante, on lave avec le même réactif et on constate si le liquide, gardé pendant un second jour, ne laisse aucun dépôt.

Si le précipité jaune de phosphomolybdate est très faible, il peut être reçu directement sur un filtre taré, lavé, séché, pesé et considéré comme tenant 3,73 0/0 d'anhydride phosphorique. Mais on doit avoir eu le soin de placer une autre capsule à côté de la première, avec du nitromolybdate et de l'acide nitrique au même degré de dilution, afin de vérifier qu'il ne s'y produit aucun dépôt dans le même temps.

Si le précipité jaune est, au contraire, assez important, il convient de le redissoudre dans un peu d'eau ammoniacale, de précipiter par la mixture magnésienne et de doser à l'état de

pyrophosphate de magnésium, contenant 64 0/0 d'acide phosphorique.

On peut aussi faire très commodément le dosage à l'état de phosphate de bismuth, en appliquant de la façon suivante la méthode de Chancel.

Le précipité de phosphate basique d'aluminium faiblement calciné est redissous dans l'acide azotique ; on étend de 7 ou 8 volumes d'eau, on ajoute un peu d'azotate de baryum, afin d'éliminer le peu d'acide sulfurique qui a pu se former pendant la calcination, on chauffe, on filtre, puis on ajoute une dissolution acide de nitrate de bismuth (7 grammes de nitrate cristallisé, 10 centimètres cubes d'acide nitrique à 1,36 de densité et 90 centimètres cubes d'eau) et on maintient vers 100° pendant une demi-heure. Le précipité, reçu sur un petit filtre, lavé à l'eau bouillante, puis séparé du filtre et calciné, répond à la formule $Bi^2P^2O^8$ et renferme 23,4 0/0 d'anhydride phosphorique P^2O^5.

C'est grâce à l'élimination préalable du fer par l'hyposulfite de sodium et à la concentration de l'acide phosphorique dans une petite quantité d'alumine que le dosage de cet acide devient facile et exact, soit par le nitromolybdate d'ammonium soit par le nitrate de bismuth.

ARSENIC

As = 75,0

ÉTAT NATUREL

L'arsenic forme un petit nombre d'espèces minérales spéciales : l'arsenic natif, l'acide arsénieux ou arsénolite et les sulfures, réalgar et orpiment ; mais il entre, pour une part plus ou moins importante, dans la composition de beaucoup de minéraux et de minerais métalliques, tels que : arséniures et arséniosulfures de fer (lœllingite, mispickel), de cobalt (smaltine et cobaltine), de nickel (nickéline, cloanthite, disomose), de cuivre (tennantite), d'antimoine (allemontite), de plomb (dufrénoysite), d'argent (proustite ou argent rouge clair). Il existe aussi des arséniates hydratés de fer, de zinc, de cobalt, de nickel, de cuivre et un chloro-arséniate de plomb, la mimétèse. L'arsenic se trouve, en petites quantités, dans beaucoup de pyrites de fer, dans quelques gisements d'hydroxyde de fer, dans un certain nombre d'eaux minérales.

PROPRIÉTÉS

L'arsenic est noir ou gris d'acier, suivant qu'il est amorphe ou cristallin. Il est volatilisé au rouge sombre, sans fusion préalable à la pression ordinaire. On attribue à la formation d'un sous-oxyde l'odeur d'ail très reconnaissable que présentent les vapeurs produites, lorqu'il est chauffé avec peu d'air.

Dans un courant d'air, il brûle avec une flamme bleuâtre et répand des vapeurs blanches d'anhydride arsénieux As^2O^3, qui

se condensent en petits cristaux blancs sur des corps froids. On peut donc avoir, en chauffant un peu d'arsenic : dans un tube fermé, un sublimé noir avec un peu de dépôt gris; — dans un tube ouvert, un dépôt d'un blanc grisâtre d'anhydride arsénieux; — dans un tube parcouru par un courant d'hydrogène ou d'acide carbonique, un dépôt gris brillant d'arsenic cristallin près du point chauffé et, plus loin, un anneau noir d'aspect vitreux, d'arsenic amorphe.

Il n'est pas attaqué par l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique étendu; il décompose à chaud l'acide sulfurique concentré avec dégagement d'anhydrides sulfureux et arsénieux; il est très aisément dissous à chaud par l'acide azotique étendu à l'état d'acide arsénieux H^3AsO^3 et par l'acide azotique concentré à l'état d'acide arsénique H^3AsO^4.

L'eau régale donne toujours de l'acide arsénique; on peut craindre, avec l'eau régale concentrée et sous l'action de la chaleur, une perte appréciable par formation de chlorure d'arsenic très volatil.

CARACTÈRES ANALYTIQUES

Les arséniures et arséniosulfures métalliques se reconnaissent, pour la plupart, en dehors de leurs caractères minéralogiques, à l'*odeur d'ail* qu'ils dégagent sous le choc du marteau ou quand on en chauffe un petit fragment.

Au chalumeau, les différents composés où l'arsenic se trouve en proportion assez grande donnent une odeur d'ail caractéristique, lorsqu'on les traite de manière à produire des vapeurs d'arsenic. Les matières riches peuvent être simplement chauffées à la flamme intérieure. Celles qui renferment peu d'arsenic doivent être mêlées avec du carbonate de sodium et chauffées d'abord à la flamme oxydante, afin de fixer l'arsenic, ainsi que le soufre, à l'état de combinaison avec l'alcali, puis à la flamme intérieure et sur le charbon, pour constater l'*odeur alliacée* des vapeurs d'arsenic.

Frésénius a fait connaître un procédé très sensible pour la recherche qualitative de l'arsenic, consistant à le condenser

dans un tube étroit sous forme d'un anneau miroitant, gris d'acier, que l'on peut ensuite volatiliser soit par la chaleur seule, soit avec l'aide d'un courant d'air oxydant.

Pour cela on mélange quelques grains de la matière, préalablement oxydée, s'il s'agit d'un arséniure métallique, avec très peu de *charbon* en poudre, et on introduit le tout dans la pointe étirée d'un petit tube de verre (*fig.* 75). On laisse tomber par-dessus un *fragment de charbon* récemment calciné, qui s'arrête plus haut et, inclinant le tube, on chauffe d'abord le charbon isolé, puis le mélange ; celui-ci dégage de l'arsenic ou de l'acide arsénieux, qui, dans tous les cas, se réduit au contact du charbon porté au rouge ; les vapeurs d'arsenic métallique forment sur les parois froides du tube un dépôt brillant, que l'on peut ensuite déplacer en chauffant sans admission d'air, ou que l'on transforme en un dépôt blanchâtre d'acide arsénieux en coupant la partie étirée, de manière à ouvrir l'extrémité, et chauffant doucement; ou bien on constate l'odeur arsenicale des vapeurs en chauffant le tube incliné en sens contraire, c'est-à-dire avec la pointe en haut.

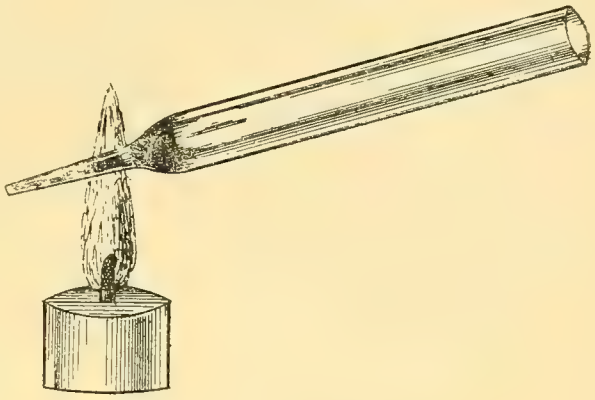

Fig. 75.

On se sert aussi très utilement, comme réducteur, du *cyanure de potassium* mêlé avec du carbonate de sodium, le cyanure fournissant de l'arsenic libre, non seulement avec l'acide arsénieux ou l'acide arsénique, mais aussi avec les sulfures d'arsenic, tandis qu'il se fait du cyanate ou du sulfocyanure de potassium. On introduit la matière à essayer avec ce mélange dans un tube à boule, qu'on tient presque horizontal, en chauffant la boule sur une lampe à alcool. Il y a fusion et réduction avec dégagement de l'arsenic métallique, qui forme un anneau miroitant dans la partie froide du tube. L'anneau peut être déplacé ou, si l'on coupe le tube au-dessus de la

boule, être transformé par l'air en un sublimé blanc formé de petits cristaux octaédriques, visibles à la loupe ou au microscope.

On augmente la sensibilité de la réaction en opérant dans un tube à boule traversé par un courant lent d'acide carbonique bien sec. Mais il faut se préserver des causes d'erreur que pourrait occasionner l'impureté des réactifs ou la composition du verre de la boule, car la présence de l'arsenic est fréquente aujourd'hui dans la verrerie.

On fera donc la même expérience à blanc, avec un tube semblable et avec les mêmes réactifs, ou bien, si la composition du verre laisse quelque doute, après avoir constaté l'absence complète d'arsenic dans les réactifs, on emploiera, comme l'a conseillé Frésénius, un tube d'assez gros diamètre pour pouvoir y introduire une petite nacelle en porcelaine, dans laquelle on aura placé le mélange de la matière avec 3 parties de cyanure de potassium et 9 parties de carbonate de sodium bien sec (*fig.* 76); on évite, de cette façon, le contact du réducteur avec le verre. On chasse entièrement l'air par un courant lent de gaz carbonique dégagé d'un appareil de Kipp et desséché dans un flacon laveur à acide sulfurique concentré et pur; on chauffe doucement, à l'aide d'une lampe à alcool, le tube effilé dans toute sa longueur et la nacelle où est le mélange; puis, agissant sur le robinet de l'appareil, on ralentit le courant gazeux jusqu'à n'avoir qu'une bulle par seconde dans le flacon laveur; on chauffe au rouge, au moyen d'un brûleur Bunsen (*a*), l'extrémité la plus éloignée du tube, près de la partie rétrécie, et, seulement ensuite, avec le second brûleur (*b*), on chauffe peu à peu la partie du tube où se trouve la nacelle, de manière à amener la fusion sans projection, et on continue aussi longtemps qu'il se dégage de l'ar-

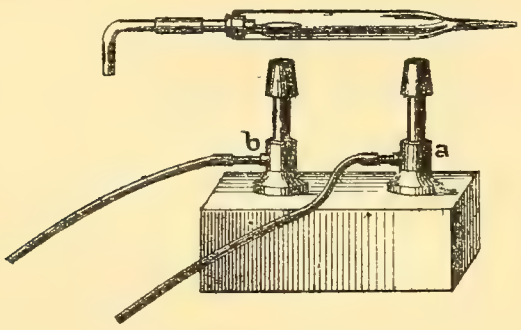

Fig. 76,

senic (*fig.* 77). En chauffant les points où il a pu se déposer on le réunit vers l'endroit où le tube se rétrécit, sauf une petite quantité qui se dégage par la pointe et produit une odeur alliacée sensible. En fondant la pointe et chauffant la partie effilée, on ramène l'arsenic à l'extrémité de la partie

Fig. 77.

plus large, où il forme un dépôt miroitant, encore bien visible avec un centième de milligramme. Il est à remarquer que les composés de l'antimoine, dans les mêmes conditions, ne donnent pas de miroir métallique (R. Frésénius)[1].

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DE L'ARSENIC

ANHYDRIDE ARSÉNIEUX

As^2O^3	As^2 =	75,76
	O^3 =	24,25
		100,00

ACIDE ARSÉNIEUX

H^3AsO^3	As =	59,52
	O^3 =	38,10
	H^3 =	2,38
		100,00

L'anhydride arsénieux est tantôt à l'état de masse vitreuse et amorphe, tantôt à l'état de masse blanche et opaque, d'aspect porcelané, mais à structure cristalline. Il est indécomposable par la chaleur. Il donne directement, à la pression ordinaire, des vapeurs, qui sont blanches et inodores, si elles ne subissent aucune réduction.

Il est très lentement soluble dans l'eau, surtout à froid beaucoup plus soluble dans l'acide chlorhydrique chaud, d'où il se dépose en octaèdres réguliers, par refroidissement.

La dissolution aqueuse de l'anhydride arsénieux est considérée comme renfermant de l'acide arsénieux $As^2O^3.3H^2O$ ou H^3AsO^3. En faisant agir la chaleur, sous pression, l'anhydride arsénieux peut être liquéfié.

1. Frésénius. *Tr. d'anal. chim., qualif.*, 8°, éd. fr., p. 215-216.

L'acide arsénieux est très vénéneux,

L'hydrogène naissant le réduit en formant de l'arséniure d'hydrogène, gaz très délétère.

La dissolution d'acide arsénieux dans l'eau et l'acide chlorhydrique traitée par l'hydrogène sulfuré donne un précipité jaune de trisulfure d'arsenic As^2S^3, qui se forme lentement, mais devient très complet. Ce précipité est inattaquable par l'acide chlorhydrique dans les conditions ordinaires.

ARSÉNITES

L'acide arsénieux forme avec les bases des *orthoarsénites :* M^3AsO^3 ou M^2HAsO^3, et surtout des *métaarsites :* $MAsO^2$ (M désignant un métal monovalent).

Il se conduit comme un acide peu énergique à froid. Il ne décompose les carbonates qu'avec l'aide de la chaleur. Il est déplacé par l'acide acétique de la plupart de ses sels. Tous les arsénites sont décomposés par les acides sulfurique et chlorhydrique. L'acide azotique, à chaud, transforme As^2O^3 en As^2O^5 ou H^3AsO^3 et H^3AsO^4.

Les arsénites neutres ou basiques des métaux alcalins sont bien solubles dans l'*eau ;* les autres peu solubles ou insolubles. Presque tous se dissolvent dans les *acides étendus*, même dans l'acide acétique faible, excepté l'arsénite mercureux.

Presque tous sont solubles dans les *sels ammoniacaux ;* celui de magnésium, peu soluble dans l'eau, est entièrement soluble dans les sels ammoniacaux ; ceux de baryum et de strontium, presque insolubles dans l'eau, sont un peu solubles dans les sels ammoniacaux ; celui de calcium n'y est pas tout à fait insoluble ; celui de mercure y est presque insoluble.

Les arsénites *basiques* sont généralement plus insolubles que les autres. Si l'on a, par exemple, en liqueur chlorhydrique, de l'acide arsénieux avec du peroxyde de fer et de l'alumine et que l'on ajoute de l'ammoniaque, on distingue deux cas :

1° S'il y a *grand excès de base*, l'ammoniaque donne un précipité ; il s'est fait de l'arsénite basique, avec excès d'oxyde de fer et d'alumine insolubles ;

2° S'il y a *excès d'acide* pouvant former au moins des arsénites neutres, le précipité est incomplet ; il reste dans la liqueur de l'acide arsénieux et des bases, formant des arsénites plus ou moins solubles.

Les arsénites insolubles ou peu solubles dans l'eau ne sont pas décomposés complètement par les alcalis, ni par les carbonates alcalins, par fusion ni par ébullition prolongée. L'acide arsénieux se partage.

L'*hydrogène sulfuré* dans une dissolution d'arsénites alcalins, donne des sulfosels solubles, d'où l'acide chlorhydrique précipite As^2S^3 jaune, difficile à laver.

Quand la liqueur contient des sels de baryum, strontium ou calcium avec As^2O^3, pour obtenir la sulfuration, il faut faire arriver H^2S en excès et saturer l'acide chlorhydrique progressivement par l'ammoniaque, en laissant toujours l'hydrogène sulfuré en grand excès. Si l'on a évité ainsi qu'il y ait aucun précipité quand l'ammoniaque a saturé tous les acides, on est certain que tout l'arsenic se trouve sulfuré, et on peut décomposer le sulfosel par l'acide chlorhydrique. Ce procédé ne réussit pas en présence des bases terreuses, comme l'alumine, qui sont précipitées à l'état d'oxyde par l'ammoniaque, même en présence de l'hydrogène sulfuré. L'oxyde précipité entraîne toujours une partie de As^2O^3, qu'on ne parvient pas à sulfurer. (Ces caractères sont communs aux acides arsénieux et arsénique.)

Le *zinc*, dans une dissolution chlorhydrique d'acide arsénieux ou d'un arsénite, fait disparaître tout l'arsenic, soit à l'état d'arsenic précipité en poudre noire, soit à l'état de gaz AsH^3 avec hydrogène libre.

L'acide arsénieux libre ou combiné décolore en les réduisant les dissolutions de *permanganate* et de *chromate* de *potassium*.

Les *matières organiques* gênent la précipitation de l'acide arsénieux par les sels de calcium, de baryum, etc., mais non la sulfuration et la précipitation par l'hydrogène sulfuré.

ANHYDRIDE ARSÉNIQUE

As^2O^5	As^2 —	65,22
	O^5 —	34,78
		100,00

ACIDE ARSÉNIQUE

H^3AsO^4	As =	52,82
	O^4 =	45,07
	H^3 =	2,11
		100,00

L'anhydride arsénique est blanc, amorphe ou en poudre cristalline. Non combiné, il est moins stable que l'anhydride arsénieux; il est décomposé par la chaleur. Vis-à-vis des bases, il est plus énergique que l'anhydride arsénieux. Il se dissout lentement en présence de l'eau et forme de l'acide *orthoarsénique :* H^3AsO^4 ou $As^2O^5.3H^2O$.

A 140-180°, il perd de l'eau et passe à l'état d'acide *pyroarsénique* $H^4As^2O^7$ ou $As^2O^5.2H^2O$, en masse compacte formée de cristaux brillants.

A 206°, il y a passage à l'acide *métaarsénique :* $HAsO^3$ ou $As^2O^5.H^2O$.

Il n'est réduit que très lentement par l'hydrogène naissant.

Chauffé avec de l'acide chlorhydrique, il donne dégagement de chlore et production d'acide arsénieux :

$$As^2O^5 + 4HCl = As^2O^3 + 4H^2O + 4Cl.$$

Mais la transformation est très lente ; il faut prolonger longtemps l'ébullition et évaporer à sec. Il y alors a perte notable d'arsenic ; le procédé ne convient donc pas pour les analyses. Au contraire, une dissolution chlorhydrique un peu étendue peut être chauffée vers 100° assez longtemps sans aucune perte.

La réduction se fait plus sûrement, et beaucoup mieux en liqueur chlorhydrique, par un *sulfite* ou par un courant de gaz *sulfureux ;* on bouche la fiole, on abandonne plusieurs heures en vérifiant, par l'odeur restée très forte, que l'acide sulfureux est toujours en grand excès. On chauffe doucement en faisant arriver de nouveau le courant de gaz sulfureux. On doit ensuite chasser l'acide sulfureux par la chaleur. L'hydrogène sulfuré précipite alors très bien l'arsenic à l'état de trisulfure As^2S^3.

L'*hydrogène sulfuré* agit très lentement comme réducteur sur l'acide arsénique et, en se décomposant, produit une pré-

cipitation de soufre. Il se fait donc un dépôt de As^2S^3 mélangé de soufre libre ; mais la sulfuration est tellement lente, qu'on ne peut presque jamais la considérer comme complète. Vers 70°, en liqueur chlorhydrique, on peut obtenir un précipité de pentasulfure As^2S^5 ; il y a en général, à chaud, mélange des deux sulfures.

Quand on a besoin de faire rapidement la sulfuration, on traite par l'*ammoniaque* et le *sulfure d'ammonium*, puis on décompose par l'acide chlorhydrique ; le précipité est jaune et formé de As^2S^5 avec soufre libre ; mais il a les mêmes propriétés que celui de As^2S^3, soluble dans les sulfures alcalins et dans les alcalis, l'ammoniaque et les carbonates alcalins.

ARSÉNIATES

On connaît trois séries de sels, analogues à celle des orthophosphates :

1° Les arséniates basiques ou trimétalliques M^3AsO^4 ;

2° Les arséniates neutres ou bimétalliques M^2HAsO^4 ;

3° Les arséniates acides ou monométalliques MH^2AsO^4.

La calcination transforme les arséniates bimétalliques en *pyroarséniates* $M^4As^2O^7$, et les arséniates monométalliques en *métaarséniates* $MAsO^3$.

Solubilité. — Il n'y a de bien solubles dans l'*eau* que les arséniates alcalins ; les autres sont assez nettement insolubles dans l'eau, mais solubles dans les *acides*, même dans l'*acide acétique*, au moins en partie.

L'acide chlorhydrique étendu dissout les arséniates, mais en les décomposant partiellement, si l'on chauffe. L'acide chlorhydrique concentré décompose même à froid As^2O^5 en As^2O^3 avec dégagement de chlore.

Dans les dissolutions salines, notamment dans les *sels ammoniacaux*, les arséniates sont généralement plus solubles que dans l'eau, comme les arsénites ; mais, avec la magnésie, il y a formation d'*arséniate double de magnésium et d'ammonium*, presque insoluble dans les sels ammoniacaux et l'ammoniaque en excès, analogue au phosphate ammoniaco-magné-

sien. Ce caractère rapproche les arséniates des phosphates et les distingue bien des arsénites.

Les arséniates donnent avec l'*azotate d'argent* en dissolution absolument neutre, un précipité rouge brique Ag^3AsO^4.

Dans une liqueur acide, contenant avec l'acide arsénique des oxydes précipitables par l'ammoniaque, tels que Al^2O^3, Fe^2O^3, la précipitation par l'alcali n'est complète que si la base est en grand excès. Dans ce cas, tout l'acide arsénique est entraîné (comme pour P^2O^5 et As^2O^3). Il peut aussi se produire une précipitation complète en arséniate de fer dans une solution acétique portée à l'ébullition.

Les arséniates insolubles sont décomposés incomplètement par voie sèche ou par voie humide par les *alcalis* ou les *carbonates alcalins*.

L'*hydrogène sulfuré* dans les dissolutions d'arséniates alcalins donne des sulfosels solubles. La sulfuration de ces sels peut également bien se faire au moyen du *sulfure d'ammonium*. Dans le cas d'une liqueur chlorhydrique ne contenant pas de terres alcalines, ni d'oxydes terreux (Al^2O^3, Cr^2O^3), on sature par l'ammoniaque et on ajoute du sulfure d'ammonium. Si l'on cherche à obtenir le sulfure précipité, on décompose le sulfosel par l'acide chlorhydrique et on lave bien le précipité.

Les sulfures As^2S^3 et As^2S^5 sont entièrement solubles dans le carbonate d'ammonium.

Dans le cas où la liqueur chlorhydrique renferme des *terres alcalines*, il ne faut pas employer d'abord l'ammoniaque, qui donnerait un précipité très difficile à sulfurer, mais de l'hydrogène sulfuré en grand excès, puis l'alcali progressivement, de manière à ne produire aucun précipité. S'il s'en produisait un, il faudrait le redissoudre par l'acide chlorhydrique et recommencer plus longtemps l'action de H^2S avant d'ajouter l'ammoniaque ; on décompose finalement par l'acide chlorhydrique.

Enfin, dans le cas où la liqueur renferme des métaux précipitables à l'état d'oxydes par le sulfhydrate (Al, Cr), ces précipités entraîneraient As^2O^5 (aussi bien que As^2O^3) ; on ne peut

obtenir la sulfuration complète. Nous y reviendrons un peu plus loin, à l'occasion du dosage.

Moyens de distinguer les arsénites et les arséniates. — Supposons que l'on ait à reconnaître la présence des deux acides ou de leurs sels dans une matière oxydée, après avoir constaté l'arsenic au tube.

As^2O^3. — On dissout dans l'eau et on ajoute un peu d'acide sulfurique étendu ; puis on verse un peu d'une dissolution étendue de *permanganate de potassium*. S'il y a *décoloration*, on conclut à la présence de As^2O^3 (en l'absence d'autres matières réductrices).

As^2O^5. — On traite la matière par l'acide chlorhydrique avec une *feuille d'or*, en chauffant. Si la feuille d'or *se dissout*, c'est qu'il y a eu production de chlore; il y avait donc As^2O^5. En présence de mixture magnésienne et ammoniaque, il se fait un précipité cristallin, qui caractérise l'arséniate ammoniacomagnésien. — Il n'y a pas décoloration du permanganate dans les conditions spécifiées ci-dessus.

En outre de ces procédés simples, plusieurs autres ont été indiqués dans le tome I, page 299, fondés sur l'emploi de l'azotate d'argent, du sulfate de cuivre et du réactif molybdique.

DOSAGE DE L'ARSENIC

Ce dosage se fait sous les différentes formes suivantes :

100 parties correspondant à	As	As^2O^5
Arséniate ammoniaco-magnésien : $2(MgAzH^4AsO^4) + H^2O$.	39,48	60,52
Pyroarséniate de magnésium : $Mg^2As^2O^7$	48,41	74,20
Arséniate de bismuth : $Bi^2As^2O^8 + H^2O$	21,07	32,30
Arséniate d'argent : Ag^3AsO^4	16,20	24,84
Arséniate uranique : $2(UO^2)As^2O^7$	18,61	26,05
Sulfure d'arsenic : As^2S^3	60,98	93,50

Dans quelques cas particuliers, on cherche à peser l'arsenic libre, l'arséniate de plomb ou l'arséniate de fer.

La détermination de l'arsenic par voie électrolytique n'a pas encore reçu de solution satisfaisante. Dans les liqueurs

neutres ou oxaliques, l'arsenic ne se dépose pas entièrement; dans les liqueurs chlorhydriques, il se transforme lentement en hydrogène arsénié; dans les liqueurs alcalines, il fixe l'oxygène en donnant de l'acide arsénique.

Acides arsénieux et arsénique seuls ou en solution azotique.

1° Le dosage peut se faire à l'état d'*arséniate de plomb*.

Pour une solution d'*acide arsénique*, on en verse une quantité exactement mesurée dans une petite capsule de porcelaine; on y ajoute un poids connu P de litharge porphyrisée et récemment calcinée PbO; puis on évapore doucement jusqu'à sec et on chauffe quelque temps au rouge sombre, pour n'avoir pas de perte par décomposition de l'acide arsénique. On détermine le poids P′ du mélange d'oxyde de plomb et d'arséniate ainsi obtenu. La différence P′ — P représente le poids d'anhydride arsénique.

S'il s'agit d'*acide arsénieux*, on le convertit en acide arsénique en ajoutant de l'acide azotique à la dissolution, puis concentrant doucement; on dépose dans la capsule un poids connu de litharge, et on achève l'évaporation à sec. On couvre pour n'avoir pas de perte par décrépitation de l'azotate de plomb et on porte doucement au rouge sombre. L'azotate se décompose et laisse l'arséniate avec excès d'oxyde de plomb; l'augmentation du poids correspond à l'anhydride arsénique que l'on transforme par calcul en anhydride arsénieux.

Pour ce dosage, il importe naturellement qu'il n'y ait pas de bases ou d'acides pouvant donner des produits fixes, ni d'acides organiques pouvant agir comme réducteurs sur l'oxyde de plomb.

2° On pourrait opérer de même en mêlant la dissolution d'acide arsénique à une dissolution d'*azotate de fer* en quantité connue et évaporant à sec, puis calcinant et pesant. Retranchant le poids de Fe^2O^3, on a celui de As^2O^5.

Acide arsénique combiné.

Dosage a l'état d'arséniate d'argent.

On peut doser à l'état d'*arséniate tribasique d'argent* Ag^3AsO^4,

lorsque la dissolution ne contient que des sels alcalins (à l'exception de phosphates).

S'il y avait des chlorures, il conviendrait de les éliminer tout d'abord par l'addition d'azotate d'argent, après avoir légèrement acidifié la liqueur par l'acide azotique. On séparerait le chlorure d'argent par filtration.

La solution azotique est additionnée d'une quantité suffisante d'azotate d'argent (suivant la quantité présumée d'acide arsénique), puis on évapore à sec et on soumet à une calcination très modérée, mais un peu prolongée, afin qu'il ne reste aucune trace d'acide libre. Reprenant alors par l'eau tiède et lavant, on dissout tous les sels alcalins et les sels d'argent (azotate, sulfate), à l'exception de l'arséniate rouge brun, qui reste insoluble dans la liqueur absolument neutre. On calcine et pèse dans une petite capsule tarée.

Dosage a l'état d'arséniate de bismuth.

En l'absence de phosphates, de sulfates et de chlorures, on peut précipiter et doser l'acide arsénique sous la forme d'*arséniate de bismuth* $BiAsO^4$. La précipitation peut même avoir lieu en présence de sels alcalino-terreux et des sels d'aluminium, mais non pas des sels ferriques.

La dissolution est additionnée de 1/20 de son volume d'acide azotique à 40° ou de 1/15 d'acide à 36°; on y verse alors une dissolution azotique de nitrate de bismuth (7 grammes d'azotate de bismuth, 10 grammes d'acide azotique, puis de l'eau pour compléter le volume à 100 centimètres cubes; on chauffe vers 100° pendant une demi-heure; il se forme un précipité blanc cristallin, lourd, d'arséniate de bismuth, qu'on lave par décantation, puis sur un petit filtre taré, d'abord avec de l'eau acidulée au 1/15, puis avec de l'eau pure. On sèche à 100° et on pèse.

L'arséniate desséché, répondant à la formule $Bi^2As^2O^8 + H^2O$ renferme 21,067 d'arsenic ou 32,303 d'acide arsénique 0/0. La pesée du précipité calciné donnerait moins d'exactitude à cause des pertes qui se produiraient au rouge par l'action réductive du papier.

Dosage a l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien ou de pyro-arséniate de magnésium (Levol).

Le procédé est applicable en présence d'acides divers (à l'exception de l'acide phosphorique) et d'alcalis ou de métaux dont les oxydes sont solubles dans l'ammoniaque (Cu, Ni, Co).

Dans le cas où la dissolution renfermerait de l'acide arsénieux, il faudrait tout d'abord le convertir en acide arsénique, soit par un courant de chlore, soit par l'eau régale ou par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potassium. On ajoute alors de l'ammoniaque en excès ; on vérifie qu'il ne se forme aucun trouble ; puis, on verse un petit excès de liqueur magnésienne, on agite, on couvre la fiole et on laisse reposer un jour, sans chauffer. Il se forme un précipité cristallin d'arséniate double de magnésium et d'ammonium : $MgAzH^4AsO^4 + 6H^2O$, qui se dépose assez bien, s'il est abondant, et s'attache aux parois de la fiole, s'il est en petite quantité.

On filtre la liqueur et on se sert du liquide filtré pour laver la fiole et faire passer le précipité sur le filtre ; on redissout la partie adhérente à la fiole au moyen de quelques gouttes d'acide azotique, on sature par l'ammoniaque et on ajoute encore du liquide filtré, afin d'étendre d'eau le moins possible ; enfin on lave sur le filtre avec de l'ammoniaque étendue de 3 à 4 parties d'eau, et cela pendant peu de temps.

Le précipité est en effet soluble dans un peu moins de 2.700 parties d'eau pure. Il s'en dissout moins dans l'eau ammoniacale (1 partie dans 15.000 parties du mélange employé pour le lavage, formé de 1 partie d'ammoniaque ($d = 0,96$, pour 3 parties d'eau), mais bien davantage dans le sel ammoniac (1 partie dans moins de 900 parties d'eau tenant 1/8 de AzH^4Cl). Un mélange d'ammoniaque caustique et de sel ammoniac dans l'eau présente un pouvoir dissolvant intermédiaire.

Le sel peut être séché sur filtre taré ; entre 102° et 105°, il arrive sensiblement à la formule : $2(MgAzH^4AsO^4) + H^2O$. Mais la proportion d'eau est un peu variable, suivant la durée de la dessiccation et la température. Aussi préfère-t-on ordinairement transformer en pyroarséniate de magnésium $Mg^2As^2O^7$.

Pour cela, on sépare le mieux possible du filtre; on brûle celui-ci, après l'avoir imprégné d'azotate d'ammonium et desséché; on réunit les cendres et le précipité dans le même creuset; puis on chauffe progressivement sur un petit bain de sable, de manière à volatiliser l'ammoniaque, et on porte finalement au rouge.

Ces précautions sont nécessaires pour que l'ammoniaque n'agisse pas comme réducteur sur l'arséniate et n'occasionne pas une perte notable d'arsenic, ce qui arriverait certainement, si l'on chauffait trop rapidement au rouge. La combustion du filtre occasionne néanmoins toujours une petite perte, sensible à l'odorat, par suite de réduction et de volatilisation d'anhydride arsénieux

Il vaut donc mieux opérer comme suit : après avoir séparé le précipité, on dissout ce qui reste sur le filtre, en humectant d'acide azotique étendu et lavant avec quelques centimètres cubes d'eau bouillante; on reçoit le liquide dans un petit creuset taré, où on l'évapore à sec; on ajoute le précipité séparé, on évapore et on chauffe peu à peu jusqu'au rouge sombre, pour obtenir le pyroarséniate qu'on pèse[1].

Le même mode de dosage peut être employé en présence de sels d'*aluminium* et de *fer*, ou bien en présence d'un sel d'*antimoine*, en ayant soin d'ajouter assez d'*acide tartrique* pour empêcher la précipitation de ces corps par l'ammoniaque. Lorsque le précipité d'arséniate ammoniaco-magnésien s'est déposé, on décante sur un petit filtre lavé une fois avec de l'ammoniaque étendue de 3 à 4 parties d'eau, on filtre, puis on redissout sur le filtre et dans la fiole par l'acide azotique étendu en petite quantité et on sursature de nouveau par l'ammoniaque, en ajoutant un peu de mixture magnésienne. On achève le dosage comme dans le premier cas.

Cette double précipitation est nécessaire, parce que le premier précipité contient toujours une quantité notable d'acide tartrique, qui, dans la calcination, agirait comme réducteur sur l'arséniate et donnerait lieu à une perte d'arsenic. La pré-

1. De Koninck, *Moniteur scientifique*, 1889, p. 19.

sence de l'acide tartrique se reconnaît aisément à ce que le précipité blanc noircit au début de la calcination.

Même dosage après séparation des sulfates insolubles dans l'alcool. — Si la matière renferme de l'*alumine*, de la *chaux*, etc., en même temps que l'acide arsénique, et que l'on veuille doser ces divers éléments, on peut recourir à la méthode des sulfates insolubles dans l'alcool, comme pour l'analyse des phosphates.

On attaque par l'acide azotique (sans HCl), puis on ajoute un peu d'acide sulfurique, en quantité suffisante pour saturer toutes les bases, et on évapore à sec pour chasser complètement l'acide azotique. La matière, devenue visqueuse et ne renfermant plus que des sulfates, est délayée avec une dissolution aqueuse de *sulfate d'ammonium*, puis additionnée d'*alcool* (2 volumes d'alcool à 36° pour 1 volume de liqueur sulfatée). On laisse reposer un jour en fiole bouchée. Il se dépose des sulfates simples et doubles, insolubles dans l'alcool, pourvu qu'il y ait peu d'acide sulfurique libre, tandis que les acides restent dissous ; on décante sur un filtre et on lave avec de l'alcool dans la fiole et sur le filtre.

On évapore doucement la liqueur alcoolique, après addition d'eau, qu'on renouvelle jusqu'à disparition de toute odeur d'alcool ; puis on ajoute de l'ammoniaque et du réactif magnésien pour arriver, comme plus haut, au dosage du *pyroarséniate*, $Mg^2As^2O^7$.

Dans la partie laissée insoluble par l'alcool, on fait la recherche des bases qui ont formé des sulfates insolubles simples ou doubles. Il est difficile d'obtenir un précipité bien complet d'*alumine* à l'état de sulfate double sans perdre un peu d'acide arsénique entraîné.

Si la matière contenait de l'acide phosphorique et de l'oxyde ferrique, en outre des bases déjà signalées, il y aurait partage du sulfate de fer entre la partie insoluble et la partie dissoute dans l'alcool. Dans cette dernière il faudrait, après évaporation de l'alcool, précipiter le fer à l'état de sulfure

par l'ammoniaque et le sulfhydrate ; l'arsenic passerait à l'état de sulfosel soluble ; en décomposant par l'acide chlorhydrique la solution filtrée, on obtiendrait un précipité de sulfure d'arsenic mêlé de soufre, l'acide phosphorique restant dans la liqueur. On doserait ce dernier par l'ammoniaque et la mixture magnésienne, tandis que le sulfure d'arsenic serait traité comme il est indiqué plus loin (p. 574) en vue du dosage de l'arsenic.

DOSAGE DE L'ACIDE ARSÉNIQUE A L'ÉTAT D'ARSÉNIATE URANIQUE

On peut employer pour le dosage de l'acide arsénique une méthode imitée de celle que Leconte a donnée pour l'acide phosphorique, fondée sur l'emploi de l'acétate ou de l'azotate acétique. Ce procédé réussit assez bien en présence des sels alcalins et ammoniacaux (Werther).

On ajoute un excès de lessive de potasse ou d'ammoniaque ; puis on acidifie assez fortement par l'acide acétique ; il faut qu'il n'y ait aucun dépôt. On met alors dans la liqueur de l'acétate uranique et on fait bouillir ; le précipité est lavé par décantation à l'eau bouillante, puis sur le filtre. Il est verdâtre, très gélatineux et répond à l'une des formules : $UO^2H^2AsO^4 + 4aq$ ou $UO^2 2AzH^4AsO^4 + n\,aq$, suivant que l'on a opéré en l'absence ou en présence de sels ammoniacaux.

Ces deux précipités sont également insolubles dans l'eau, l'acide acétique et les sels alcalins, mais très solubles dans les sels minéraux. Le lavage est assez long, à cause de la consistance mucilagineuse du précipité, qu'il est difficile de recueillir intégralement. On sèche et sépare du filtre qu'on imprègne de nitrate d'ammonium et qu'on brûle ; puis, on calcine le précipité en atmosphère oxydante. S'il est ammoniacal, il faut expulser peu à peu l'ammoniaque en élevant très progressivement la température, comme il a été dit pour l'arséniate ammoniaco-magnésien, ou bien on calcine dans un courant lent d'oxygène ; on obtient le composé $2(UO^2)As^2O^7$.

Le précipité calciné est jaune pâle ; il est un peu verdâtre, s'il y a eu commencement de réduction ; on lui rend sa couleur

jaune en l'imprégnant d'acide nitrique et calcinant de nouveau,

1 partie de $2(UO^2)As^2O^7$ correspond à 0,186 de As ou 0,261 de As^2O^5.

Méthode volumétrique. — L'acétate uranique ou mieux l'azotate uranique (préféré parce qu'il ne se décompose pas à la lumière comme l'acétate et qu'il donne une précipitation plus prompte), est surtout appliqué au dosage volumétrique.

On l'emploie en liqueur titrée contenant environ 20 grammes d'oxyde uranique par litre et aussi peu acide que possible. Pour le titrage, on se sert d'arséniate de sodium pur en quantité exactement pesée ou d'un poids connu d'acide arsénieux pur, que l'on transforme en acide arsénique par ébullition avec l'acide azotique concentré. On verse un excès d'ammoniaque, puis de l'acide acétique jusqu'à réaction acide. On fait ensuite couler peu à peu la solution uranique en remuant avec la baguette et essayant de temps en temps jusqu'à ce qu'une goutte, placée sur une assiette à côté d'une goutte de prussiate jaune de potasse, donne une coloration brun rouge sur la ligne de contact.

On doit recommencer l'expérience avec les mêmes réactifs et le même volume de liqueur sans arséniate, pour savoir quelle est la quantité de solution uranique nécessaire pour produire la coloration et qu'il faut, par conséquent, déduire du volume mesuré dans le dosage. Il faut, d'ailleurs, s'astreindre à employer dans tous les cas le même volume de liqueur arsénieuse.

La méthode, pour être bien satisfaisante, exigerait une complète identité de volume et de concentration des liqueurs.

Le procédé à la touche ne peut convenir en présence des métaux qui forment, comme le cuivre, un précipité coloré avec le cyanoferrure de potassium ; on pourrait le remplacer par le procédé de Malot, fondé sur le changement de coloration qu'éprouve la liqueur contenant quelques gouttes de teinture de cochenille, lorsqu'on y verse un léger excès d'acétate uranique. (Voir p. 526.)

Emploi du nitromolybdate.

Quelquefois on isole l'acide arsénique des acides et des bases

en le précipitant à l'état d'*arsénio-molybdate d'ammonium ;* cela suppose qu'il n'existe *ni acide phosphorique*, *ni silice*. On opère à peu près comme cela a été indiqué pour l'acide phosphorique, en mêlant la dissolution azotique d'arséniate à la dissolution azotique de molybdate d'ammonium ; le mélange reste limpide à froid, mais se colore en jaune ; chauffé un peu longtemps entre 80 et 100°, il laisse déposer un précipité jaune, insoluble dans l'eau et dans l'acide azotique étendu, surtout en présence d'un excès de molybdate d'ammonium. La précipitation n'est pas complète en présence d'acide chlorhydrique ou de chlorures. Ce précipité, pesé après dessication, renferme d'après l'analyse de Séligsohn : 87,666 pour cent d'acide molybdique ; 6,308 d'acide arsénique ; 4,258 d'ammoniaque et 1,768 d'eau [1]. Mais la pesée directe sous forme d'arséniomolybdate peut occasionner de fortes erreurs, soit par l'entraînement d'acide molybdique en excès, soit à cause d'une précipitation incomplète ; la méthode n'est donc pas à conseiller. Il vaut mieux redissoudre le précipité par l'ammoniaque et ajouter la solution magnésienne, pour peser sous forme de pyro-arséniate $Mg^2As^2O^7$.

Dosage de l'arsenic a l'état de sulfure.

Dans certains cas déterminés, où l'on peut être certain que l'arsenic se trouve entièrement à l'état d'*acide arsénieux*, il est possible de le doser directement en le transformant en trisulfure As^2S^3.

A. — Supposons d'abord que la dissolution d'acide arsénieux ne renferme aucun oxydant.

On acidifie assez fortement la liqueur par l'acide chlorhydrique, puis on fait arriver un courant d'hydrogène sulfuré en évitant le contact de l'air. On chasse ensuite l'excès du réactif par un courant d'acide carbonique, continué pendant une heure environ. On reçoit enfin le précipité jaune de sulfure sur un filtre taré sec, on lave, on sèche à 100° et on pèse le trisulfure As^2S^3.

S'il restait un peu du précipité collé à la fiole où il s'est pro-

1. Seligsohn, *Journ. f. prakt. Chem.*, LXVII, p. 81.

duit, on le dissoudrait par l'ammoniaque et on précipiterait de nouveau en sursaturant par l'acide chlorhydrique, afin de tout réunir sur le même filtre avant de laver.

On peut ramener le dosage à la pesée du trisulfure desséché, lorsque le précipité est mélangé de soufre libre, dû à l'action de l'air ou à celle de perchlorure de fer ou d'autres sels qui ont décomposé l'hydrogène sulfuré, pourvu que l'on soit sûr de l'état de combinaison de l'arsenic. On enlève à cet effet tout le soufre libre après dessiccation complète, en le dissolvant par le sulfure de carbone bien pur et prolongeant les lavages, aussi longtemps que le liquide laisse un résidu par évaporation. Tout le soufre est soluble dans le réactif, si la précipitation a été faite à froid et non pas dans une liqueur chaude. On pèse As^2S^3 sur le filtre taré, après avoir séché à 100°.

1 de As^2S^3 correspond à 0,6098 de As ou 0,8049 de As^2O^3.

B. — Si l'arsenic se trouve à l'état d'*acide arsénique*, la précipitation en est beaucoup plus difficile et plus lente que celle de l'acide arsénieux par l'hydrogène sulfuré.

A froid, ce réactif doit opérer successivement la réduction à l'état d'acide arsénieux et la précipitation à l'état de trisulfure As^2S^3 ; la réduction est accompagnée d'un dépôt de soufre libre (H. Rose). A la température de 70° environ, un courant rapide d'hydrogène sulfuré peut déterminer la formation de pentasulfure d'arsenic As^2S^5 (Bunsen). Dans des conditions intermédiaires, il peut se faire un mélange de trisulfure, de pentasulfure et de soufre libre. C'est ce mélange mal déterminé qui se produit, lorsque, pour hâter la transformation, on chauffe la dissolution chlorhydrique d'acide arsénique, qu'on la soumet à l'action de l'hydrogène sulfuré et que l'on continue le courant pendant le refroidissement.

Lorsqu'il y a peu d'arsenic et qu'il se trouve tout entier à l'état d'acide arsénique, il ne se produit, à froid, de réduction et de précipitation qu'après une dizaine de minutes.

La lenteur avec laquelle se fait, à froid, la précipitation de l'acide arsénique par un courant d'hydrogène sulfuré peut

même être quelquefois utilisée pour la séparation de métaux plus facilement transformés en sulfures, comme le cuivre, le plomb, etc. Après avoir fait agir peu de temps l'hydrogène sulfuré et laissé déposer les sulfures métalliques, on décante la liqueur rendue louche par du soufre en suspension et qui contient encore tout ou presque tout l'arsenic. En redissolvant les métaux par l'eau régale et renouvelant l'opération, on peut avoir une séparation nette de l'arsenic et des métaux plus facilement précipités.

Mais la précipitation lente du pentasulfure d'arsenic peut aussi, dans certains cas, donner naissance à un sulfure complexe. Par exemple, si l'on fait passer l'hydrogène sulfuré dans une dissolution régale presque neutralisée par l'ammoniaque, contenant du zinc et de l'acide arsénique, il se fait un composé de pentasulfure d'arsenic et de sulfure de zinc. Il est donc préférable, en général, pour éviter de pareilles difficultés, de commencer par transformer l'acide arsénique en acide arsénieux au moyen de l'acide sulfureux ou du sulfite de sodium ou d'ammonium.

A cet effet, la dissolution, assez fortement acidifiée par l'acide chlorhydrique, est saturée à froid de gaz sulfureux; on laisse agir quelque temps en fiole bouchée; il se fait de l'acide arsénieux et de l'acide sulfurique; on chasse l'acide sulfureux par la chaleur et, lorsqu'il n'y a plus aucune odeur, on fait arriver un courant de gaz sulfhydrique, qui détermine aussitôt la coloration en jaune de la liqueur et la précipitation du trisulfure d'arsenic. Si l'on a eu soin d'expulser entièrement l'acide sulfureux et si l'on évite l'action de l'air, le précipité peut être considéré comme répondant exactement à la composition du trisulfure et pesé comme tel, après lavage et dessiccation.

Il faut observer que le sulfure ainsi obtenu pourrait se trouver mélangé aux sulfures des métaux précipitables dans les mêmes conditions, et dont il faudrait alors le séparer par la méthode générale.

Ce procédé de précipitation a l'avantage de séparer très nettement l'acide arsénique de l'acide phosphorique, avec

lequel il est confondu dans les procédés de dosage précédents. Il se trouve en même temps séparé de beaucoup de bases : des alcalis, des terres alcalines, des terres et de différents métaux non précipitables par l'acide sulfhydrique dans une liqueur chlorhydrique.

C. Le dosage et la séparation de l'arsenic dans les arséniates peuvent également s'effectuer par addition de sulfure d'ammonium dans la dissolution (préalablement saturée, s'il y a lieu, par l'ammoniaque) et par décomposition du sulfosel au moyen d'acide chlorhydrique.

S'il y a des oxydes métalliques avec l'acide arsénique, plusieurs d'entre eux pourront être transformés en sulfures insolubles, qui se déposeront pendant la digestion avec le sulfhydrate. On les sépare alors par décantation, lavage à l'eau sulfhydratée et filtration.

La solution filtrée est décomposée par l'acide chlorhydrique; il se fait un précipité de pentasulfure d'arsenic et de soufre en excès, qu'on rassemble en chauffant vers 50° et chassant l'hydrogène sulfuré ; on décante ensuite la liqueur claire en la faisant passer sur un filtre ; on remplace plusieurs fois le liquide par de l'eau tiède, afin d'enlever le mieux possible le sel ammoniac ; puis on procède au dosage proprement dit de l'arsenic, qu'on a seulement isolé par cette première opération. Il est à l'état de sulfure, mêlé de soufre en quantité plus ou moins grande et parfois d'autres sulfures solubles dans le sulfhydrate (Sn, Sb, etc...).

Si le précipité n'est pas d'un beau jaune franc, on le reprend par une solution de carbonate d'ammonium, on sépare par filtration le résidu insoluble et on précipite de nouveau le sulfure d'arsenic en acidifiant la liqueur par l'acide chlorhydrique. Mais ce mode de purification ne réussit, que si les autres sulfures ne sont pas eux-mêmes en partie solubles dans la carbonate d'ammonium.

Cette méthode de transformation, en passant par le sulfosel d'arsenic, rencontre quelque difficulté lorsque la dissolution primitive renferme, avec l'acide arsénique, des sels *alcalino-*

terreux, car il risque de se produire un précipité d'arséniate alcalino-terreux par l'action successive de l'ammoniaque et du sulfure. Il convient alors de faire arriver dans la liqueur étendue un courant d'hydrogène sulfuré et de saturer ensuite progressivement par l'ammoniaque, en laissant toujours l'hydrogène sulfuré en excès. On arrive ainsi à la dissolution des sulfosels, sans avoir produit de précipité, et on la décompose, comme précédemment, par l'acide chlorhydrique.

Le procédé modifié ne convient pas encore si la liqueur renferme de l'*alumine ;* mais on peut empêcher toute précipitation de cette base par de l'acide tartrique et procéder ensuite à l'addition d'ammoniaque et de sulfure d'ammonium.

On pourrait opérer de même avec des *sels ferriques*. Après avoir, dans ce dernier cas, séparé le sulfure de fer précipité, on décomposerait le sulfosel par l'acide chlorhydrique, pour recueillir la sulfure d'arsenic mêlé de soufre, et on pourrait au besoin, dans la liqueur tartrique ou citrique, chercher l'alumine et les autres bases restées dissoutes en commençant par détruire la matière organique.

SULFURE D'ARSENIC MÊLÉ DE SOUFRE

Diverses méthodes ont été proposées pour doser l'arsenic dans un pareil mélange qui se présente fréquemment.

1° On peut, sur le précipité complexe de soufre et de sulfure d'arsenic, doser l'*arsenic par différence* (Rivot).

Il importe de laver parfaitement par des décantations à l'eau chaude pour enlever le sel ammoniac. On termine le lavage du précipité très poreux sur un filtre taré sec, en se servant encore d'eau chaude ; il faut que l'eau du lavage ne se trouble plus par l'addition d'un peu d'azotate d'argent acidulé par l'acide azotique, ce qui indique la disparition de l'acide chlorhydrique et des chlorures. On sèche à 100°, en évitant de chauffer davantage et de fondre le soufre ; on pèse, chauffe de nouveau une ou deux heures et pèse encore, jusqu'à ce que le poids soit invariable. On a alors expulsé l'eau, et, en déduisant

le poids du filtre taré, on a P = poids du soufre libre et du sulfure d'arsenic.

On dose le *soufre total* contenu, soit dans le précipité tout entier, soit dans une partie du précipité, en broyant au mortier d'agate pour avoir un mélange homogène, puis séchant à 100° et prélevant une portion qu'on pèse P'. On dissout dans la potasse pure en peroxydant par le chlore, puis on chasse le chlore en acidifiant par HCl et portant à l'ébullition ; enfin, on dose le *soufre* à l'état de $BaSO^4$. En multipliant par le facteur P/P', on rapporte le résultat au poids total P, et l'on a, par différence, le poids de l'*arsenic* contenu dans le précipité.

Ce procédé peut donner de bons résultats, mais à la condition de ne négliger aucune des précautions pour le lavage, la dessiccation, les pesées. Les erreurs, et notamment celles dues à l'eau hygrométrique ou aux sels ammoniacaux retenus par le précipité, se reportent sur l'arsenic, dont le dosage peut ainsi se trouver majoré dans des proportions importantes. L'erreur relative peut être très grande, lorsqu'il y a très peu d'arsenic dans le précipité.

On diminue un peu les difficultés en traitant le précipité bien lavé et séché sur le filtre par du *sulfure de carbone* distillé, ne laissant pas de résidu par évaporation. La majeure partie du soufre libre ayant été dissoute, on soumet le reste du précipité, après l'avoir pesé sur le filtre taré, à l'action de la potasse et du chlore pour doser le soufre et par différence l'arsenic.

2° Le *dosage direct de l'arsenic* peut être réalisé en dissolvant le précipité, après dessiccation et séparation du filtre, par une lessive concentrée de potasse, qu'on chauffe à 80° et que l'on peroxyde ensuite par un courant de chlore. On décompose cette solution par l'acide chorhydrique, en chauffant doucement aussi longtemps qu'il se dégage du chlore ; puis on sature par l'ammoniaque, on ajoute de la mixture magnésienne, puis 1/5 d'ammoniaque, et on agite pour bien mélanger. Le dépôt cristallin d'arséniate ammoniaco-magnésien est utilisé pour le dosage de l'acide arsénique suivant le procédé déjà indi-

qué, page 565. La présence des alcalis et la difficulté du lavage rendent le dosage un peu incertain.

3° La dissolution et la peroxydation du sulfure d'arsenic peuvent se faire par les acides, notamment par l'acide azotique mêlé de très peu d'acide chlorhydrique ou d'un peu de chlorate de potassium ; en faisant d'abord agir ces réactifs à froid, puis chauffant doucement au bain-marie pour éviter la fusion du soufre, on transforme le sulfure d'arsenic en acide arsénique sans dissoudre tout le soufre. Les mêmes précautions sont rendues également nécessaires par la crainte de perdre de l'arsenic à l'état de chlorure volatil. On peut ensuite précipiter à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien, sans avoir à craindre les inconvénients occasionnés par la présence d'une grande quantité de sels alcalins.

4° On arrive aisément à séparer le sulfure d'arsenic du soufre libre, en traitant sur le filtre le précipité encore humide par l'ammoniaque étendue d'eau chaude; on lave le filtre, on reçoit le liquide dans une capsule de porcelaine, où on l'évapore ensuite doucement jusqu'à siccité. Le sulfure est alors traité par l'acide azotique fumant (bouillant vers 86° et ayant une densité de 1,52 environ), qui attaque très vivement la matière. On a soin de couvrir aussitôt la capsule avec une plaque de verre, et, quand la réaction s'est apaisée, on chauffe au bain-marie.

On peut terminer le dosage sous la forme d'arséniate de magnésium; mais, s'il y a peu d'arsenic, il sera préférable de former de l'arséniate d'argent. A cet effet, dans la liqueur étendue et légèrement acide, on verse une quantité suffisante d'azotate d'argent ; les traces de chlore, qui pouvaient subsister donnent un précipité de chlorure d'argent, que l'on sépare sur un filtre; puis on sature l'acide par l'ammoniaque et on évapore complètement avec une suffisante quantité de sel d'argent. On chauffe quelque temps à 100° dans une capsule tarée pour assurer la neutralité complète. On reprend par l'eau pour dissoudre l'azotate d'ammonium et l'azotate d'argent en excès, on lave plusieurs fois par décantation et on calcine

légèrement. L'augmentation de poids de la capsule correspond à l'arséniate d'argent Ag^3AsO^4.

Au lieu de peser l'azotate d'argent après dessiccation, on peut l'apprécier volumétriquement en le dissolvant encore humide par l'acide azotique étendu ; puis dosant l'argent par le procédé volumétrique du sulfocyanure de potassium, en présence de sulfate ferrique.

DOSAGE VOLUMÉTRIQUE DES COMPOSÉS ARSÉNICAUX

A. *Acide arsénieux*

L'acide arsénieux peut-être déterminé au moyen de différentes méthodes d'oxydation, en se servant de solutions titrées qui le transforment en acide arsénique. Les meilleurs procédés reposent sur l'emploi du permanganate ou du chromate de potassium et sur celui de la liqueur d'iode.

1° **Permanganate de potassium.** — Pour titrer la solution de permanganate, on dissout dans l'eau acidifiée par l'acide sulfurique un poids donné P d'acide arsénieux pur et on étend jusqu'à un volume connu, 1 litre par exemple. On met dans le verre à essai 100 ou 200 centimètres cubes de cette solution, correspondant à un poids p d'acide arsénieux, et on y verse la liqueur de permanganate au moyen d'une burette graduée, jusqu'à ce qu'elle cesse d'être décomposée et une coloration rose. L'acide arsénieux est alors entièrement converti en acide arsénique ; on lit le volume v de liquide correspondant au poids p d'acide arsénieux. La réaction s'exprime ainsi :

$$5As^2O^3 + 2K^2Mn^2O^8 + 6H^2SO^4 = 5As^2O^5 + 4MnSO^4 + 2K^2SO^4 + 6H^2O$$

Pour faire le dosage, on dissout dans l'eau sulfurique un certain poids de la matière ; on étend d'eau jusqu'à un volume exactement mesuré et, comme précédemment, on prend 100 ou 200 centimètres cubes de la liqueur, correspondant à un poids A de la substance ; on y verse la solution de permanganate, jusqu'à ce qu'elle ne soit plus décolorée et on fait la lecture ; soit v' le volume de la solution qu'il a fallu employer.

La quantité d'acide arsénieux contenu dans le poids A de matière est $p \times \frac{v'}{v}$,

Au lieu de déterminer directement le volume de la solution titrée de permanganate de potassium nécessaire pour opérer l'oxydation de l'acide arsénieux, Péan de Saint-Gilles a conseillé de verser un volume déterminé de la solution titrée oxydante, puis de faire disparaître la coloration rose en versant peu à peu une solution titrée de sulfate ferreux (ou ferroso-ammonique) et de déterminer ainsi la quantité de permanganate employée en excès.

2° **Chromate de potassium.** — Si la solution d'acide arsénieux est fortement chlorhydrique, au lieu de se servir de permanganate de potassium, on aura recours de préférence au chromate de potassium, dont les conditions d'emploi, dans ce cas, ont été étudiées par Kessler[1].

Il convient que la liqueur renferme plus de 1/6 et moins de 1/3 de son volume d'acide chlorhydrique, de densité 1,12. On y verse jusqu'à coloration jaune une solution de bichromate de potassium préparée avec $2^{gr},5$ de sel pour 1 litre d'eau, dont on a déterminé le titre par rapport à celui d'une solution de sulfate ferreux[2].

Après quelques minutes, pour laisser la peroxydation se faire à froid, on verse un petit excès de sel ferreux en suivant l'opération par des essais à la touche avec du ferricyanure, puis on revient en arrière avec $0^{cc},5$ de la solution de bichromate et l'on ajoute à nouveau du sel ferreux avec précaution, jusqu'à ce qu'une goutte de la liqueur posée à côté d'une goutte de ferricyanure de potassium en solution étendue (bien exempte de ferrocyanure) ne donne qu'une très faible coloration bleue.

On retranche du volume de bichromate le volume correspondant au sulfate ferreux employé ; puis on fait le rapport

1. *Pogg. Ann.*, t. 98. — Frésénius, *An. Quant.*, 6e éd. fr., p. 302 et 315.
2. $1^{gr},10$ de fil de clavecin est dissous dans 20 centimètres cubes d'acide sulfurique mêlé à 4 parties d'eau ; on filtre et on étend à 1 litre.

des volumes v et v' de bichromate utilisé, d'une part pour le titrage d'un poids connu d'acide arsénieux P, d'autre part pour le dosage de la quantité inconnue. Le poids d'acide arsénieux cherché est $p \times \frac{v'}{v}$.

3° **Solution d'iode.** — La matière ayant été pesée, puis dissoute, on neutralisera la liqueur par le carbonate de sodium si elle est acide, ou par l'acide chlorhydrique si elle est alcaline; puis, on ajoutera du bicarbonate de sodium ou de potassium pur (20 centimètres cubes environ d'une solution saturée), ou mieux du carbonate d'ammonium et un peu d'empois d'amidon ; et on versera peu à peu la solution d'iode jusqu'à ce que la coloration bleue se produise.

On en déduit le poids de l'anhydride ou de l'acide arsénieux :

$$As^2O^3 + 4KOH + 4I = As^2O^5 + 4KI + 2H^2O$$

ou :

$$2KAsO^2 + 2KOH + 2I = 2KAsO^3 + 2KI + H^2O.$$

L'un et l'autre procédés donnent des résultats plus précis que la méthode des pesées.

B. *Arsenic total dans les acides arsénieux et arsénique*

Le dosage volumétrique par la solution titrée d'iode a été généralisé pour tous les composés oxygénés de l'arsenic, par Engel et Bernard[1], de la manière suivante :

La solution alcaline concentrée à 30 centimètres cubes environ est additionnée de 3 volumes d'acide chlorhydrique ($d = 1,18$), puis d'un fort excès d'acide hypophosphoreux, environ 10 centimètres cubes d'acide ($d = 1,32$). Les composés oxygénés de l'arsenic sont totalement réduits en arsenic métalloïde.

On abandonne douze heures à la température ordinaire, en vase fermé; on chauffe ensuite au bain-marie et on ajoute 1 volume d'eau bouillante.

On décante, puis on recueille sur un filtre et lave à l'eau bouil-

1. *Comptes Rendus*, t. CXXII, p. 390. — *Bul. Soc. ch. de Paris*, 1896, *I*, p. 830.

lante bien complètement. Le filtre humide et son contenu sont introduits dans le vase où a été faite la précipitation ; on ajoute, à l'aide d'une burette graduée, une solution déci-normale d'iode, jusqu'à ce qu'elle ait cessé de se décolorer. Pendant cette opération, en liqueur acide, l'arsenic libre s'est transformé en acide arsénieux et un peu d'acide arsénique.

La liqueur, qui se trouve colorée par un excès d'iode, est alors étendue avec 50 centimètres cubes d'eau, puis reçoit 10 centimètres cubes d'une solution saturée de bicarbonate de sodium ou de potassium ; dans ces conditions nouvelles, l'acide arsénieux achève de se transformer en acide arsénique.

On détermine la fin de l'oxydation par l'iode en se servant de l'empois d'amidon comme indicateur.

1 centimètre cube d'iode déci-normal correspond à $1^{mgr},5$ d'arsenic.

Ce dosage peut être effectué en présence de tous les métaux non précipitables par l'hydrogène sulfuré en solution acide.

C. *Sulfure d'arsenic*

Les mêmes procédés peuvent être appliqués au dosage de l'arsenic lorsqu'il a été précipité à l'état de trisulfure, moyennant une transformation préalable en acide arsénieux.

1° **Emploi du sous-nitrate de bismuth.** — On se sert d'une dissolution d'ammoniaque étendue et chaude qui dissout tout le sulfure d'arsenic avec du soufre ; puis on ajoute du sous-nitrate de bismuth récemment précipité et lavé avec du carbonate d'ammonium, et on fait bouillir aussitôt avec ce réactif, qui s'empare de tout le soufre et laisse de l'acide arsénieux dans la dissolution, suivant la formule :

$$As^2S^3 + 2BiAzO^4 + 4H^2O = Bi^2S^3 + 2H^3AsO^3 + 2HAzO^3.$$

La liqueur, après refroidissement, est acidifiée légèrement par l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique ; si elle était chaude, on risquerait de suroxyder partiellement l'acide arsénieux par l'acide azotique libre. On y dose alors volumétriquement l'acide arsénieux par une solution titrée de permanganate de potassium (Alex. Classen).

On peut également terminer en employant la solution titrée d'iode après neutralisation par le carbonate d'ammonium.

2° **Emploi du nitrate d'argent.** — Traité par le carbonate d'ammonium, le sulfure d'arsenic se dissout avec un peu de soufre; il peut même être séparé approximativement de cette façon, du sulfure d'antimoine au moyen du sesquicarbonate d'ammonium, qui ne dissout pas à froid le sulfure d'antimoine.

Dans la dissolution, si l'on verse du nitrate d'argent, il se fait un précipité noir de sulfure d'argent, tandis que l'arsenic passe à l'état d'acide arsénieux qui forme de l'arsénite d'ammonium.

$$As^2S^3 + 6AgAzO^3 + 6H^2O = 3Ag^2S + 2H^3AsO^3 + 6HAzO^3.$$

On chauffe quelques instants pour rassembler le sulfure d'argent, et on filtre.

On termine le dosage comme précédemment, c'est-à-dire par le permanganate de potassium en solution titrée.

D. *Dosage volumétrique de l'hydrogène arsénié*

Dosage volumétrique de l'hydrogène arsénié. — L'hydrogène arsénié dégagé d'un appareil de Marsh, peut être transformé par passage dans un liquide oxydant.

I. Si on lui fait traverser une dissolution d'azotate d'argent, il détermine la production d'argent métallique réduit et se transforme lui-même en acide arsénieux, qui reste dissous.

$$12AgAzO^3 + 2AsH^3 + 3H^2O = 12Ag + As^2O^3 + 12\,HAzO^3.$$

On peut précipiter l'argent restant en dissolution par HCl ajouté peu à peu ou mieux par le sulfocyanure d'ammonium; on a par différence l'argent précipité. D'après le poids d'argent, on calculera l'arsenic : As = 0,11574Ag.

II. Si on le dirige dans un tube à boules renfermant de l'*acide azotique fumant*, on le transforme en acide arsénique, dont on peut faire ensuite le dosage en chauffant, neutralisant en partie, par le carbonate de sodium ajoutant de l'acétate de

sodium et précipitant ensuite par l'acétate uranique en solution titrée.

La condition la plus importante à observer dans tous les dosages par transformation en arséniure d'hydrogène est de ne pas introduire plus de 4 milligrammes d'arsenic par heure dans l'appareil producteur d'hydrogène. Une quantité plus grande d'arsenic ne pourrait pas être transformée totalement en arséniure gazeux ; une portion importante serait précipitée par le zinc et resterait dans l'appareil.

MINÉRAUX ET PRODUITS D'ART DE L'ARSENIC

Arsenic natif. — Forme quelques filons avec les minerais d'argent, de cobalt, de nickel. Éclat métallique; devient gris terne à l'air. Grande densité, odeur d'ail dans la main, au marteau ou au chalumeau.

Réalgar ou *arsenic sulfuré rouge*, As^2S^2. — Beaux cristaux en lamelles rouges; se trouve dans les filons d'or et de tellure de Transylvanie, dans le Harz, dans la dolomie du Saint-Gothard, etc.; se reconnaît à sa poussière jaune, dégage en brûlant l'odeur d'ail et d'anhydride sulfureux, soluble dans la potasse avec dépôt brun.

Orpiment ou *arsenic sulfuré jaune*, As^2S^3, — Plus rare que le rouge, se rencontre dans quelques mines d'or et d'argent (Hongrie, Transylvanie, Harz etc.), lamelles d'un jaune citron et d'un éclat nacré; entièrement soluble dans la potasse.

Arsénolite ou *acide arsénieux*, As^2O^3. — Blanc pulvérulent, à la surface des minerais arsénifères, se volatilise sans fondre.

Fer arsenical ou *Lœllingite*, $FeAs^2$. $d = 7,1$ à $7,4$; dureté $= 5$ à $5,5$, En veinules ou en amas de structure cristalline dans des roches serpentineuses. Inattaquable par l'acide chlorhydrique, soluble dans l'eau régale.

Pyrite arsenicale ou *mispickel*, FeAsS. $d = 6$ à $6,2$; dureté $= 5,5$ à 6. Cristaux du système orthorhombique, à éclat métallique, blancs, très brillants, durs et fragiles. Fait feu sous le marteau en dégageant une odeur alliacée. Inattaquable aux acides non oxydants, mais facilement attaqué par l'acide

azotique ou l'eau régale, qui laissent libre une portion du soufre.

Il forme des veines ou veinules distinctes dans des filons d'étain, cuivre, nickel, cobalt, argent. On l'utilise pour la préparation industrielle de l'acide arsénieux.

L'acide arsénieux artificiel est le plus important des produits d'art de l'arsenic. On l'obtient soit accessoirement, soit comme produit principal, dans le grillage de divers minerais métalliques, exemple : dans les mines d'étain du Cornwall et les mines de cuivre du Devonshire, celles du Harz (Altenberg). Vitreux au moment de sa production et devenant peu à peu opaque. On reconnaît sa pureté à sa volatilisation complète et rapide dans un tube fermé à un bout. On peut aussi évaluer la proportion d'acide arsénieux contenu, en dissolvant 1 gramme dans l'eau et l'acide sulfurique et versant une liqueur titrée de permanganate de potassium jusqu'à coloration rose.

Examen des minerais de l'arsenic.

Les divers minerais de l'arsenic sont tous attaquables par l'eau régale ; on peut donc, pour leur analyse, opérer de la façon suivante.

On traite un poids connu de minerai par ce réactif, on chauffe doucement, afin d'éviter les pertes par volatilisation ; puis on étend d'eau et on filtre de manière à séparer les gangues insolubles ; on soumet la dissolution à l'action de l'anhydride sulfureux et, après réduction, on chauffe pour chasser l'excès de ce réactif. On détermine ainsi la précipitation de sélénium et de tellure, s'il s'en trouvait dans le minerai.

On fait alors passer un courant d'hydrogène sulfuré, qui transforme aisément l'acide arsénieux en trisulfure d'arsenic. Celui-ci se dépose seul, s'il n'y a que des sels ferreux dans la liqueur ; il serait accompagné de sulfures d'antimoine, de cuivre, si ces métaux existaient dans le minerai, et il devrait alors en être séparé par l'emploi du sesqui-carbonate d'ammonium, qui le dissout, et ensuite de l'acide chlorhydrique en excès qui le précipite de nouveau.

Il peut être recueilli sur un filtre taré, lavé, séché et pesé, — ou bien transformé en acide arsénieux et dosé volumétriquement, comme il a été dit plus haut.

Le fer est précipité à l'état de sulfure dans la dissolution, par addition d'ammoniaque et de sulfhydrate. S'il y a de la chaux ou de la magnésie, provenant des gangues, elles seront précipitées à leur tour à l'état d'oxalate et de phosphate.

Détermination de la teneur des minerais d'arsenic.

Cette détermination peut être faite assez simplement à la suite d'une attaque par voie sèche, suivant la méthode de Pierce, un peu modifiée par J.-B. Bennet[1].

On opère sur $0^{gr},50$ de minerai porphyrisé; on mélange intimement dans un grand creuset de porcelaine avec 5 ou 6 parties de carbonate de sodium et de potassium en parties égales. On chauffe peu à peu jusqu'à fusion complète; après quelques minutes de fusion, on laisse refroidir et on traite par l'eau chaude. Le résidu insoluble est bien lavé à l'eau bouillante.

Les liquides réunis, renfermant tout l'arsenic à l'état d'arséniate avec des silicates, des carbonates etc., sont légèrement acidifiés par l'acide azotique, qui décompose les carbonates; on évapore à sec, on reprend par de l'eau faiblement acidulée, pour isoler la silice, et on filtre.

On ajoute quelques gouttes de phénolphtaléine et ensuite une solution étendue de soude caustique jusqu'à coloration rouge, indiquant une réaction alcaline. On sature alors l'alcali d'une façon aussi exacte que possible, par quelques gouttes d'acide acétique, jusqu'à ce que la coloration soit d'un rose très faible. On verse dans la liqueur une solution neutre d'azotate d'argent et on agite vivement pour faire déposer l'arséniate d'argent, qui est lourd et peut être lavé une ou deux fois par décantation. On le reçoit ensuite sur un filtre taré, on lave, sèche, calcine modérément et pèse.

1. *Journal of american chemical Society*, 1899, p. 431.

RECHERCHE DE TRÈS PETITES QUANTITÉS D'ARSENIC, MÉTHODE ET APPAREIL DE MARSH

On se sert souvent pour la recherche qualitative de l'arsenic, ou pour son dosage lorsqu'il se trouve en très petite quantité, de la méthode inaugurée, en 1836, par le chimiste écossais Marsh, et de son appareil, auquel on a seulement apporté quelques modifications de détail.

La méthode est basée sur ces deux faits, que :

1° Les composés oxygénés de l'arsenic sont transformés en *hydrogène arsénié* par l'hydrogène naissant, se dégageant dans une solution acide ;

2° L'hydrogène arsénié est décomposé par inflammation à l'air ou par la chaleur seule ; dans l'un ou l'autre cas, on peut condenser l'*arsenic libre*, soit sous forme de taches par le contact d'un corps froid, soit sous forme d'un anneau dans le tube chauffé dans une de ses parties.

L'appareil se compose d'un flacon à deux tubulures portant un tube droit à entonnoir pour l'introduction des liquides et un tube recourbé pour le dégagement des gaz. Ce tube est ouvert à ses deux extrémités ; la petite branche est coupée en sifflet au-dessous du bouchon et souvent percée latéralement d'un orifice assez large, disposition qui permet aux gaz de déposer contre les parois du tube les gouttelettes liquides qu'ils ont entraînées et à celles-ci de se réunir et de retomber dans le flacon ; l'autre extrémité est terminée en pointe effilée. Une boule ménagée près du coude et une certaine inclinaison de la longue branche du tube ont encore pour but de mieux dépouiller les gaz de l'eau mécaniquement entraînée. Mais, le plus souvent, il est préférable d'interposer une boule remplie d'amiante ou de coton pour mieux dessécher le gaz.

La *fig.* 78 représente un des meilleurs dispositifs employés.

Le flacon producteur d'hydrogène est de petite dimension ; il porte un bouchon de verre creux, à l'émeri, soudé au tube droit qui le traverse et qui sert à l'introduction des li-

quides. Le bouchon est également soudé à un tube de dégagement deux fois coudé, auquel se relient successivement, par trois bouts en caoutchouc : d'abord un second tube deux fois coudé, pour faciliter le maniement de l'appareil ; puis un tube assez large pour contenir de l'amiante ou de l'ouate déshydratée à 110° — 120°, ou encore du chlorure de calcium faiblement calciné, pour dessécher le gaz ; enfin un tube droit en verre peu fusible, exempt de plomb et d'arsenic, ayant le plus souvent un diamètre intérieur de 4 à 5 millimètres, mais que l'on réduit quelquefois jusqu'à 1 millimètre

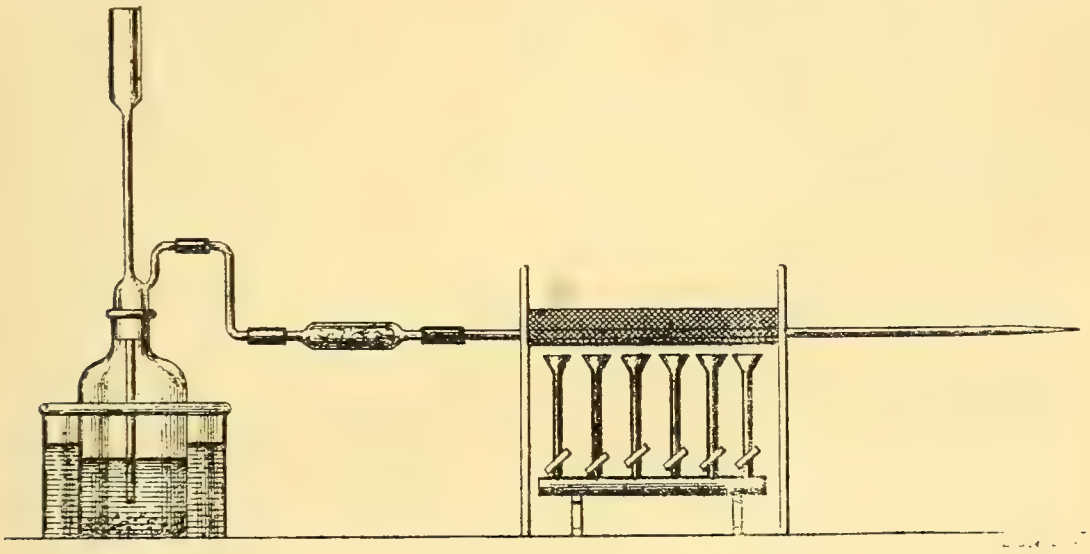

Fig. 78.

pour des recherches particulièrement délicates. Ce tube est disposé horizontalement au-dessus d'une rampe à gaz de 0,30 de longueur et se prolonge d'une quantité égale au-delà, pour se terminer par une pointe effilée. On y fait quelquefois des étranglements pour isoler plusieurs anneaux, en vue de les soumettre à divers essais.

On a mis au fond du flacon des fragments de zinc pur ; on y verse par l'entonnoir de l'acide sulfurique pur et dilué, auquel on ajoute quelques gouttes de chlorure de platine afin de rendre l'attaque du zinc plus régulière. Pour n'avoir pas de dégagement trop rapide, on se sert d'acide étendu d'avance de 5 parties d'eau et refroidi.

Le zinc et l'acide sulfurique renfermant presque toujours de

l'arsenic, à moins d'un choix tout spécial, il est absolument nécessaire de s'assurer de son absence dans une opération à blanc.

On laisse le dégagement s'effectuer pendant une demi-heure afin de chasser par l'hydrogène dégagé tout l'air contenu dans le flacon et de ne pas s'exposer à avoir un mélange gazeux explosible. Alors seulement on relie la deuxième à la troisième partie du tube de dégagement et on s'occupe de constater la pureté des réactifs et l'absence complète d'hydrogène arsénié, On y arrive, soit en enflammant le gaz à l'extrémité du tube effilé et présentant à la flamme une soucoupe de porcelaine froide pour y recevoir, s'il y a lieu, des taches arsenicales, soit en enveloppant une partie du tube avec un manchon de clinquant ou une toile métallique et chauffant pendant quinze minutes, au moyen de la rampe à brûleurs Bunsen, au rouge naissant, c'est-à-dire à température assez modérée pour ne pas risquer de fondre le verre. On s'assure qu'il ne se produit ainsi aucun dépôt d'arsenic, ni tache, ni anneau.

On introduit alors, après l'avoir préparée de son côté, la substance supposée arsenicale.

A cet effet, on prend un poids convenable, le plus souvent 1 gramme de cette substance, que nous supposons ici être de nature minérale. On la traite par l'eau régale pour dissoudre l'acide arsénique ; puis on ajoute $0^{gr},25$ de peroxyde de fer dissous dans l'acide chlorhydrique, à moins que la matière ne contienne déjà au moins cette quantité de fer. Une précipitation par l'ammoniaque donne un mélange d'arséniate basique et d'hydrate de peroxyde de fer. Ce mélange est lavé à l'eau bouillante, de manière à enlever complètement l'ammoniaque, puis séché et détaché du filtre, en négligeant les parties adhérentes. Les grumeaux sont pulvérisés, placés dans une petite capsule de porcelaine et traités par un peu d'acide sulfurique concentré. Il se fait une sorte de bouillie blanche, le sulfate de fer étant insoluble dans l'acide concentré ; on voit donc bien la transformation, qui a pour résultat de mettre l'acide arsénique en liberté ; on chauffe jusqu'à apparition de vapeurs

blanches d'acide sulfurique pour ne pas laisser traces d'acide azotique. On étend d'eau après refroidissement.

Taches arsenicales. — Ayant constaté par la marche de l'appareil à blanc la pureté des réactifs, on laisse tomber le dégagement d'hydrogène jusqu'à ce que la flamme soit près de s'éteindre, et on introduit dans le tube la bouillie étendue d'un peu d'eau. Il faut qu'il y ait assez peu d'acide sulfurique pour que le dégagement de l'hydrogène soit modéré, que la liqueur ne sorte pas par le tube où on la verse, et que la flamme n'ait pas plus de 1 centimètre à 1 centimètre et demi de long. On coupe alors de nouveau la flamme obliquement par une capsule froide de porcelaine. On constate s'il se produit des taches arsenicales. S'il ne s'en produit pas tout d'abord, il ne faut pas se hâter de conclure à l'absence d'arsenic, mais prolonger l'essai.

On fait mouvoir la capsule plus ou moins vite. On compare les taches à celles que l'on a produites d'avance avec des quantités connues de 1/10, 2/10, 3/10, de milligramme, 1, 2, 3 milligrammes d'arsenic. Lorsque la quantité dépasse 3 milligrammes, il est difficile d'apprécier la différence dans l'intensité des taches. On opère donc presque toujours avec moins de 2 milligrammes d'arsenic.

L'évaluation suppose qu'en se plaçant dans des conditions identiques, les taches ont la même intensité, et, pour cela, que l'hydrogène arsénié se dégage exactement aussi vite. Examinons ce qui se passe dans le flacon et dans la flamme.

1° Dans le flacon. — En présence de l'hydrogène naissant, il y a réduction et transformation du sulfate ferrique en sulfate ferreux et de l'acide arsénique en hydrogène arsénié. Ces réactions sont retardées par la présence de *corps oxydants*; l'acide azotique, ainsi que tout réactif oxydant doit donc être, absolument évité, comme empêchant plus ou moins et peut-être totalement la production d'arséniure d'hydrogène ; on a constaté, dans ce cas, la formation d'hydrure d'arsenic solide, qui reste en poudre insoluble dans l'appareil.

On doit aussi se préserver de la présence d'acide chlorhy-

drique, qui pourrait donner du chlorure de zinc entraîné avec l'hydrogène et produire un dépôt métallique de zinc dans le tube.

Il faut éviter encore une réaction trop vive de l'acide sulfurique sur le zinc, produisant de l'acide sulfureux qui, en présence de l'hydrogène naissant, donnerait du sulfure d'arsenic insoluble.

Les oxydes métalliques réductibles, notamment l'oxyde ferrique en excès, ralentissent la production d'hydrogène arsénié ; la réduction peut même porter principalement sur l'oxyde, au détriment de l'acide arsénique. L'alumine, la chaux, la magnésie, et, en général, les oxydes non réductibles ne gênent pas.

La réduction est, au contraire, plus rapide si l'acide arsénique est remplacé par l'acide arsénieux et Fe^2O^3 par FeO, et l'on peut par ce moyen, à la condition de comparer à des types obtenus dans les mêmes conditions, évaluer des quantités plus faibles d'arsenic. On obtient ce résultat en faisant chauffer la liqueur sulfurique à l'abri de l'air avec un peu de sulfite d'ammonium, ou bien en faisant agir de l'acide sulfureux pendant plusieurs heures sur la liqueur étendue, et, dans tous les cas, chassant ensuite complètement l'anhydride sulfureux par la chaleur. On obtient ainsi une très grande sensibilité, et on apprécie facilement depuis 1/10 de milligramme d'arsenic ; mais on peut aller à peine jusqu'à 2 milligrammes. Inversement, en augmentant la quantité de Fe^2O^3 et la portant de $0^{gr},25$ jusqu'à 1 gramme, on retarde la transformation et on peut comparer l'intensité des taches jusqu'à 5 milligrammes ; mais la sensibilité se trouve alors diminuée. On peut dire que l'approximation est de 1/10 de milligramme au-dessous de 2 milligrammes et seulement de 1/2 milligramme entre 2 et 5 milligrammes d'arsenic.

2° Dans la flamme. — L'hydrogène arsénié est en proportion toujours extrêmement faible dans le courant d'hydrogène. La chaleur de la flamme est donc uniquement due à l'hydrogène. La température est toujours suffisante pour décomposer la totalité de AsH^3, qui ne résiste pas au rouge sombre. Mais il

faut condenser l'arsenic et empêcher sa combustion ; pour cela, on doit couper la flamme très près du tube effilé et déplacer la porcelaine avec plus ou moins de rapidité selon son épaisseur, afin qu'elle ne s'échauffe pas au point que l'arsenic soit volatilisé.

Lorsqu'il y a *très peu d'arsenic*, on emploiera donc une *porcelaine épaisse* (un godet), on aura une *flamme très courte* et on déplacera *lentement* la porcelaine. Enfin on pourra préalablement *réduire* la liqueur sulfurique par l'action de SO^2, de manière à *concentrer* l'arsenic dans le moindre volume possible de gaz hydrogène.

S'il y a *plus d'arsenic*, et notamment *au-dessus de 2 milligrammes*, il faut au contraire *disséminer* l'arsenic, pour pouvoir apprécier l'intensité des taches, et avoir une flamme *plus longue* ; la porcelaine peut être *plus mince* (capsule), parce qu'on la promène *rapidement* ; enfin on emploie pour former le précipité jusqu'à 1 gramme de Fe^2O^3 pour ralentir la production d'arséniure d'hydrogène.

On comprend, d'après ces observations, combien il importe que l'essai et les épreuves de comparaison soient faits dans des circonstances identiques.

Lorsque la quantité d'arsenic dans 1 gramme de matière dépasse 5 milligrammes, on peut encore opérer avec l'appareil de Marsh, mais en prenant un *poids* de matière *plus faible* ; dans ce cas, l'approximation diminue dans la même proportion ; car, si p est le poids adopté, l'erreur absolue e, qui peut être de 1/2 milligramme, donne lieu à une erreur relative, $\frac{e}{p}$. Si l'on opère sur 1/8 de gramme ($=p$) l'erreur relative devient $8e$; elle peut atteindre 25 et 30 0/0 de l'arsenic contenu.

Anneaux d'arsenic. — On préfère souvent, soit pour l'examen ultérieur, soit pour la pesée, faire déposer l'arsenic dans le tube sous forme d'*anneaux* ou *miroirs métalliques*, que l'on obtient en chauffant le tube entouré d'une gaine métallique en un ou plusieurs points.

L'arsenic produit par la dissociation du gaz étant assez

volatil, se dépose à quelque distance de la flamme, ordinairement au-delà de la gaine métallique; il forme des miroirs très brillants, d'un beau noir.

On peut apprécier la proportion de l'arsenic d'après l'intensité des taches; mais il vaut mieux déterminer le poids du dépôt, si l'on dispose d'une balance assez sensible, pouvant donner les dixièmes de milligramme, et, pour cela, employer un petit tube de verre vert exactement pesé à l'avance et que l'on pèse de nouveau avec l'anneau, ou bien couper la portion du tube qui contient l'anneau, la peser, puis la chauffer dans un courant d'hydrogène pur, pour volatiliser l'arsenic, et la peser de nouveau.

Parfois, lorsque la quantité d'arsenic peut dépasser 3 ou 4 milligrammes et aller jusqu'à 10 ou 20 milligrammes, on fait passer le gaz, desséché par du chlorure de calcium, dans un second tube contenant une colonne de cuivre métallique (moitié en tournure, moitié en cuivre réduit de l'oxyde par l'hydrogène), ou bien une spirale de cuivre oxydé par calcination à l'air, puis réduit par l'hydrogène.

Après avoir fait fonctionner l'appareil à blanc pour chasser l'air et le remplacer par de l'hydrogène, on chauffe le tube à cuivre, on le retire et on en prend le poids, on le remet en place, on le chauffe au rouge sombre et on procède à l'opération. L'hydrogène arsénié, décomposé par le cuivre métallique au rouge sombre, forme de l'arséniure de cuivre qui est fixe et ne donne lieu à aucune perte. On laisse refroidir le tube en continuant le courant d'hydrogène sec. L'augmentation de poids du tube correspond à l'arsenic, qui s'est fixé sur le cuivre.

Une disposition favorable à l'examen des taches a été imaginée par Bouïs, dans le but de donner au dégagement gazeux une grande régularité et la vitesse que l'on juge la plus convenable. Elle consiste à employer une fiole à trois tubulures : l'une, pour le tube servant à l'introduction de l'acide; la seconde pour le tube de dégagement, que l'on munit d'un robinet de verre afin de régler le courant dans le tube où se feront les essais; la troisième portant un tube

recourbé plongeant dans l'eau ou, mieux, pour empêcher les pertes de gaz, un tube à boules contenant une solution d'azotate d'argent. De cette façon, la pression du gaz est limitée par la hauteur du liquide dans les boules et, s'il se dégage des bulles gazeuses, l'hydrogène arsénié qu'elles peuvent contenir donne un précipité d'argent réduit et une solution contenant de l'acide arsénieux, qu'on peut reconnaître après l'opération.

Recherche et dosage de l'arsenic dans les matières animales. — La matière organique où l'on soupçonne la présence de l'arsenic est coupée en petits fragments. On en traite 100 grammes par 30 grammes d'acide azotique pur dans une capsule de porcelaine portée à une température modérée. La substance se liquéfie d'abord, puis tend à s'épaissir. On retire alors du feu et on ajoute 5 grammes d'acide sulfurique pur, puis on chauffe jusqu'à dégagement de vapeurs sulfuriques et on verse goutte à goutte 10 à 12 grammes d'acide azotique. La matière se liquéfie de nouveau en dégageant d'abondantes vapeurs nitreuses.

On chauffe jusqu'à commencement de carbonisation, on pulvérise et on épuise par l'eau bouillante.

La liqueur filtrée présente une teinte jaune clair. On réduit par quelques gouttes de bisulfite de sodium et on précipite l'arsenic par un courant d'hydrogène sulfuré.

Le sulfure d'arsenic est repris par l'acide azotique pur ordinaire, puis fumant, traité par quelques gouttes d'acide sulfurique, chauffé jusqu'à dégagement de vapeurs de ce dernier acide et finalement refroidi.

On reprend par 45 grammes d'acide sulfurique pur dilué de cinq fois son poids d'eau, auquel on ajoute encore 5 grammes d'acide sulfurique concentré.

On introduit peu à peu et très lentement la dissolution dans l'appareil à hydrogène. On doit chauffer le tube à dégagement sur une longueur de 25 centimètres, pour obtenir la décomposition complète de l'arséniure d'hydrogène. Il est utile de s'assurer que ce résultat est atteint, en enflammant l'hydrogène

à l'extrémité du tube et écrasant avec une soucoupe, qui doit rester parfaitement blanche.

Une heure suffit pour introduire 5 milligrammes d'acide arsénique, quantité supérieure à celle que l'on peut trouver en général dans 200 grammes de matières suspectes.

On termine en ajoutant dans l'appareil 25 grammes d'acide dilué avec 5 grammes d'acide concentré, et enfin 25 grammes du même acide au cinquième mêlés à 12 grammes d'acide ordinaire. A l'extrémité du tube terminant l'appareil, la flamme de l'hydrogène ne doit jamais atteindre plus de 15 millimètres.

Dans ces conditions, il faut environ trois heures pour réduire et recueillir sous forme d'anneau la totalité de l'arsenic contenu dans 5 milligrammes d'acide arsénique[1].

Moyennant quelques modifications de détail, *Gabriel Bertrand* a pu augmenter la sensibilité de l'appareil de Marsh et apprécier, par la comparaison des anneaux obtenus, des quantités d'arsenic inférieures à 1/1000 de milligramme.

Il estime que, pour la recherche d'aussi faibles quantités d'arsenic, il faut un très petit volume de liquide, ne dépassant pas 50 à 100 centimètres cubes, dans l'appareil producteur d'hydrogène. Cet appareil est purgé d'air par un courant d'acide carbonique pur, afin d'introduire moins de liquide acide dans le flacon et de gagner du temps. Ensuite on verse sur le zinc 10 centimètres cubes environ d'acide sulfurique au cinquième, dans lesquels on a ajouté 1 ou 2 gouttes de solution de chlorure de platine, et l'on attend une dizaine de minutes avant d'introduire le liquide arsenical. Pour la décomposition de l'hydrogène arsénié, G. Bertrand recommande d'employer des tubes de très petit diamètre (1 à 2 millimètres) très finement étirés à l'extrémité, qui évitent plus sûrement que les autres la diffusion de l'air dans leur intérieur[2].

1. Arm. Gautier, *Bulletin de la Société chimique*, 1875, t. XXIV, p. 250.
2. *Annales de Chimie analytique* (1902) ; t. 7 ; p. 401.

Présence de l'antimoine avec l'arsenic.

Quantités très faibles d'arsenic et d'antimoine. — On rencontre souvent, dans le cours des analyses, l'arsenic et l'antimoine réunis dans les proportions les plus variables; or l'antimoine donne dans l'appareil de Marsh des taches noires assez semblables à celles fournies par l'arsenic. Il est donc nécessaire de les étudier soigneusement.

Ayant obtenu par la méthode ci-dessus décrite la transformation complète en arséniure et antimoniure d'hydrogène, que l'on a ensuite décomposés par la chaleur dans un tube, on coupe la portion où s'est fait le dépôt et on la pèse soigneusement. On traite ce tube noirci par de l'eau régale chlorhydrique, on lave, sèche et pèse de nouveau très exactement; la différence de pesée donne le poids des deux éléments réunis.

On recommence l'opération avec une nouvelle quantité de la solution arsenicale et antimoniale à étudier. Lorsque l'anneau est obtenu, on le chauffe progressivement à la lampe. L'arsenic, plus volatil que l'antimoine, se sépare et forme plus loin un nouvel anneau, que l'on peut comparer au précédent, pour reconnaitre approximativement les proportions relatives de l'un et de l'autre. L'antimoine ne se déplace qu'à une température élevée et le miroir avance peu ; il fond avant de se volatiliser, en petits globules reconnaissables à la loupe, tandis que l'arsenic se volatilise sans fondre.

a) Un courant d'hydrogène sulfuré transforme le miroir chauffé modérément en Sb^2S^3 orangé ou noir et en As^2S^3 jaune plus volatil et placé, par conséquent, plus loin. Si l'on fait arriver ensuite un courant de HCl sec, à froid, le sulfure d'antimoine disparaît aussitôt, tandis que celui d'arsenic subsiste. Celui-ci peut-être dissous par quelques gouttes d'ammoniaque étendue, ce qui évite toute confusion avec du soufre libre, qui resterait insoluble.

b) D'autres méthodes ont été préconisées pour établir une distinction entre les taches d'arsenic et d'antimoine ; nous en citerons quelques-unes :

Les taches produites sur la porcelaine sont traitées par quelques gouttes d'acide azotique étendu, ou d'eau de chlore très faible, ou mieux encore d'hypochlorite de sodium. Dans ces conditions, l'arsenic se dissout plus rapidement que l'antimoine ; mais ce caractère n'est pas toujours très net.

Les taches peuvent être soumises à la vapeur dégagée par quelques cristaux d'iode placés au fond d'une capsule de porcelaine. Les vapeurs dégagées à froid rendent l'arsenic jaune et l'antimoine rouge brique. Si on laisse ensuite exposé à l'air humide, les taches jaunes d'arsenic disparaissent rapidement, tandis que celles d'antimoine, plus persistantes, virent d'abord au jaune avant de s'effacer (Lassaigne).

Pour rechercher de petites quantités d'arsenic en présence de l'antimoine, on traite les taches par quelques gouttes d'acide azotique, on évapore à sec avec précaution, on mouille le résidu avec une goutte d'eau faiblement ammoniacale et on répète l'évaporation; enfin on reprend par une goutte d'eau et une très faible quantité d'azotate d'argent. Il se forme, en présence de l'arsenic, un précipité d'arséniate d'argent rouge brique, tandis que l'acide antimonique, resté insoluble, ne fournit pas de coloration.

Deuxième cas : *Quantité notable d'arsenic ou d'antimoine.* — On peut obtenir la séparation de l'*arsenic* et de l'*antimoine* en utilisant l'action différente qu'exercent les hydrures gazeux de ces corps sur une dissolution d'azotate d'argent avec quelques gouttes d'acide azotique.

L'hydrogène arsénié produit de l'*argent* métallique et de l'*acide arsénieux dissous* :

$$12AgAzO^3 + 2AsH^3 + 6H^2O = 12\,Ag + 2H^3AsO^3 + 12HAzO^3.$$

L'hydrogène antimonié donne un *précipité d'antimoniure d'argent* noir Ag^3Sb :

$$6AgAzO^3 + 2SbH^3 = 2Ag^3Sb + 6\,HAzO^3.$$

Il n'y a pas de composé antimonié dans la dissolution.

On peut donc reconnaître l'un ou l'autre des deux gaz ou

leur présence simultanée en examinant les produits de la réduction.

Antimoine — Le *précipité*, bien lavé à l'eau chaude, est porté à l'ébullition dans une solution d'acide tartrique étendue d'eau, qui dissout seulement l'antimoine ; on acidifie légèrement par l'acide chlorhydrique et on constate que l'hydrogène sulfuré donne un précipité orangé de Sb^2S^3.

Arsenic. — La *dissolution* tenant l'*acide arsénieux* avec l'excès d'azotate d'argent est d'abord débarrassée de l'argent par l'acide chlorhydrique étendu, puis précipitée par l'hydrogène sulfuré qui donne un précipité jaune de As^2S^3.

L'arsenic peut être, par cette méthode, facilement distingué de l'antimoine ; on pourrait même faire ainsi le dosage pondéral des deux substances, ou bien, comme l'a proposé Houzeau[1], employer le procédé volumétrique suivant :

On prend un volume connu d'une solution titrée d'azotate d'argent, on y fait arriver le gaz, puis on sépare le précipité et, sur la solution, on dose l'argent restant par une liqueur titrée de chlorure de sodium ; par différence, on sait le poids d'argent précipité (métal et antimoniure). On peut donc calculer Ag et par suite Ag^3Sb et Sb. On dose, d'autre part, As^2O^3 après séparation de AgCl, par une liqueur titrée de permanganate ou d'iode.

Le défaut de ces méthodes est de reposer sur la transformation totale de l'*arsenic* et de l'*antimoine* en hydrures gazeux, tandis que, s'il y en a une proportion un peu forte, il peut rester des hydrures solides ou même de l'*arsenic* et de l'*antimoine* libres, qui sont précipités facilement par le zinc. On pourrait craindre aussi que la décomposition des hydrures gazeux par l'azotate d'argent ne fût pas complète, mais, à cet égard, on peut prendre des précautions et faire passer le gaz successivement dans deux tubes à boules, afin de vérifier si le second ne donne aucune précipitation d'argent.

1. *Soc. ch.*, 1873, I, p. 252.

BORE

B = 11

ÉTAT NATUREL

Le bore se trouve dans la nature à l'état d'acide borique, de borates et de sels plus complexes.

L'*acide borique* $H^6B^2O^6$ est en écailles cristallines brillantes dans certains cratères de volcans ; il est entraîné par des jets de vapeurs appelés *suffioni* en Toscane et se condense avec la vapeur dans de petits lacs ou *lagoni*, naturels ou artificiels, notamment à Sasso (d'où le nom de *Sassoline* donné à l'acide naturel).

Le *Borax* ou biborate de sodium hydraté $Na^2B^4O^7 + 10H^2O$ se rencontre en cristaux ou en masses cristallines blanches ou grisâtres sur les bords de quelques lacs, dans le Thibet, à Ceylan, en Perse, en Tartarie, en Californie, etc. ; dans l'Inde, on le nomme *Tinkal*.

Il existe plusieurs borates de calcium hydratés :

La Pricéite $CaB^4O^7 + 10H^2O$ ou $CaO2B^2O^3 + 10H^2O$ trouvée en Californie, le long de la Sierra Nevada et des falaises de l'Orégon ; la Pandermite, près de Panderma en Asie Mineure $3CaO4B^2O^3 + 6H^2O$; la Borocalcite ou Hayésine $CaO2B^2O^3 + 4H^2O$, près d'Iquique, au Pérou ; l'Ulexite (ou Boronatrocalcite) $Ca^2Na^23B^4O^7 + 18H^2O$, qui est un borate hydraté de calcium et de sodium, au nord du Chili et dans la République Argentine ; la Boracite cristallisée $6MgO8B^2O^3 + MgCl^2$ et la Stassfurtite terreuse, de même composition, exploitée à Stassfurt en Saxe.

Ces différents borates sont utilisés industriellement pour l'extraction de l'acide borique et la préparation du borax, employés dans la fabrication des faïences, des émaux, des verres, etc. et dans la soudure des métaux.

La Rhodizite, de l'Oural, borate d'aluminium et de potassium, $Al^2KB^3O^8$; la Damburite $CaB^2Si^2O^8$ et la Datolite d'Arendal $H^2Ca^2B^2Si^2O^{10}$, borosilicates de calcium ; l'Axinite $H^2Ca^6Al^4B^2Si^8O^{32}$; les Tourmalines, borosilicates hydratés d'aluminium et d'autres métaux.

L'acide borique a été reconnu dans quelques eaux minérales, notamment celles de Wiesbaden, de Vichy, de Royat [1] et d'autres sources de l'Auvergne [2] et des Pyrénées (Luchon, etc.). Dieulafait en a constaté des traces dans les eaux de la mer et dans des terrains de diverses natures, sans relation avec les émanations volcaniques. Il se concentre à l'état de borate de magnésium dans les eaux mères des salines des Bouches-du-Rhône.

On l'a trouvé dans des végétaux croissant sur des terrains boracifères en Toscane, et dans un grand nombre de fruits d'autres régions, notamment dans le raisin et dans le vin [3].

On a préparé :

Le bore amorphe et cristallisé : des borures métalliques $B^{12}Al$, B^2Mg^3; un borure d'hydrogène BH^3 ; un azoture de bore BAz; des chlorure, bromure et iodure de bore : BCl^3, BBr^3, BI^3; un fluorure BF^3, un acide fluoborique $BF^4H = BF^3, HF$; un sulfure B^2S^3 ; enfin l'anhydrique borique B^2O^3 et l'acide borique H^3BO^3, sur lesquels nous allons insister.

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU BORE

ANHYDRIDE BORIQUE			ACIDE BORIQUE		
B^2O^3	B^2.....	31,43	H^3BO^3	B^2O^3.....	53,23
	O^3.....	68,57		$3H^2O$	46,77
		100,00			100,00

L'*anhydride borique*, B^2O^3 produit par la calcination de l'acide

1. A. Carnot, *B. Soc. Chim.*, 1879.
2. Parmentier, *ibid.*, 1891.
3. Jay et Dupasquier, *B. Soc. Chim.*, 1895, I, 877; 1896, I, 33.

borique, forme après refroidissement une masse incolore vitreuse, qui perd peu à peu sa transparence en se recouvrant d'une couche d'acide borique. Pulvérisé, il s'hydrate avec élévation de température et accroissement de volume. Il se dissout très lentement à froid, surtout lorsqu'il est en masse. Sa solubilité augmente beaucoup avec la température; elle est, dans 1 litred'eau, de 11 grammes à 0°; de $22^{gr},5$ à 20°; de $39^{gr},5$ à 40°; de 95^{gr} à 80°; de $164^{gr},5$ à 102°. Il devient plus soluble en présence d'acide chlorhydrique.

L'acide borique cristallise aisément par refroidissement. L'ébullition ou l'évaporation de sa dissolution dans l'eau pure ou chlorhydrique donne lieu à un entraînement très notable.

L'anhydride borique dissout au rouge un grand nombre d'oxydes métalliques et forme avec eux des verres colorés. C'est pour cette raison que l'on emploie le borax comme réactif usuel dans les essais au chalumeau; c'est aussi ce qui explique qu'il serve au décapage des métaux pour la soudure.

A haute température, l'anhydride borique se volatilise lentement et laisse quelquefois les oxydes sous forme de cristaux; c'est ainsi que l'alumine a été amenée à l'état de corindon semblable au corindon naturel. Plusieurs espèces naturelles ont été reproduites par Ebelmen et plus récemment par d'autres chimistes, en se fondant sur l'action dissolvante et sur la volatilisation graduelle de l'anhydride borique.

L'*acide borique* B^2O^3, $3H^2O$ ou H^3BO^3. On le représente aussi par la formule $B(OH)^3$ et on lui donne le nom d'acide orthoborique. Chauffé vers 90—100°, il devient B^2O^3, H^2O ou $HBO^2 = BO(OH)$, que l'on appelle acide métaborique.

L'acide borique se dissout rapidement dans l'eau chaude. Il cristallise par refroidissement de la solution sous forme de lamelles brillantes et translucides appartenant au système asymétrique.

Il est soluble dans l'alcool et forme avec lui un éther volatil, qui colore la flamme en vert, principalement sur les bords. Sa dissolution dans l'eau ou dans l'alcool rougit le tournesol; elle colore en brun le papier de curcuma, qui, par dessicca-

tion avancée, prend une teinte rouge brun caractéristique.

Il est facilement déplacé de ses sels par les acides minéraux en dissolution; mais, grâce à sa fixité, il déplace, à température élevée, tous les acides volatils.

Borates.

L'acide borique est considéré comme un acide tribasique, $B(OH)^3$ ou H^3BO^3, contenant 3 atomes d'hydrogène, auxquels doivent pouvoir se substituer 3 atomes d'un métal monovalent quelconque.

On connaît un petit nombre de sels ainsi constitués, auxquels on donne le nom d'*orthoborates* ou *borates tribasiques*, M^3BO^3 ou $M^6B^2O^6$ notamment celui de magnésium $Mg^3B^2O^6$ préparé par Ebelmen, et celui de cadmium $Cd^3B^2O^6$ préparé par L. Ouvrard, l'un et l'autre obtenus par la voie sèche.

Les sels les mieux définis et les borates naturels renferment 3 fois ou 6 fois autant d'anhydride borique pour la même quantité de base ; ce sont des *borates neutres* et des *biborates*.

Les *borates neutres*, MBO^2 ou $M^2B^2O^4$ sont aussi appelés *métaborates* par analogie avec les phosphates correspondants : tels sont ceux de potassium et de sodium $NaBO^2$ et ceux de magnésium, de cadmium, de baryum, de calcium $Ca(B^2O)^4$.

Les *borates acides* ou *biborates* (on dit aussi *tétraborates*) ont pour types le borax $Na^2B^4O^7$, la borocalcite CaB^4O^7, la boronatrocalcite $Na^2Ca^2(B^4O^7)^3$, abstraction faite de l'eau; mais une partie de l'eau pourrait bien entrer dans la constitution de ces sels, qui ne se déshydratent que vers 200 ou 300°.

Il existe aussi des sels plus complexes renfermant des chlorures, comme laboracite naturelle $3MgO\,4B^2O^3 + 1/2\,MgCl^2$, ou la stassfurtite ; telles sont aussi la boracite calcaire de Le Chatelier : $3CaOB^2O^3 + CaCl^2$, celles de G. Rousseau et Allaire, etc.

Action de la chaleur, de l'eau, etc. — Presque tous les borates, à l'exception de ceux qui renferment un excès d'alcalis ou d'oxyde de plomb, laissent volatiliser de l'acide borique au rouge. Il y a, de même, volatilisation, lorsqu'on évapore une solution de borate acidifiée ; la volatilisation est

beaucoup plus grande si la dissolution renferme de l'alcool, pour la raison déjà indiquée.

L'eau ne dissout bien que les borates alcalins ; les autres sont très peu solubles, mais non entièrement insolubles au point de vue de l'analyse. Ils sont solubles dans tous les acides étendus et dans beaucoup de sels, notamment les sels ammoniacaux.

Les solutions chaudes et concentrées de borates, additionnées d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique étendu, laissent déposer, par refroidissement, des paillettes cristallines brillantes d'acide borique.

Les carbonates alcalins décomposent, par ébullition, les borates peu solubles.

Réactions. — Une dissolution de borate alcalin, telle que du borax, fournit avec divers sels les réactions suivantes :

Sels de calcium ou de *baryum*, précipité blanc peu soluble dans l'eau, bien davantage dans les acides, les sels ammoniacaux et les sels alcalino-terreux eux-mêmes introduits en excès. En liqueur étendue et acidulée, pas de précipité.

Sulfate de magnésium, pas de précipité à froid, trouble blanc à chaud, par suite de solubilité moindre.

Sulfate de manganèse, précipité jaune.

Sulfate de zinc, précipité blanc.

Sulfate de cobalt, précipité rose.

Sulfate de nickel, précipité vert.

Azotate de plomb, précipité blanc, un peu soluble dans un excès du réactif, bien soluble dans les acides, même l'acide acétique ; le carbonate d'ammonium précipite tout le plomb à l'état de carbonate, en laissant tout l'acide borique en dissolution.

Azotate d'argent. Avec des solutions concentrées, il se fait un précipité blanc de borate d'argent soluble dans l'eau, dans l'acide azotique et dans l'ammoniaque. Avec des dissolutions étendues, le précipité est gris brun ; c'est de l'oxyde d'argent hydraté.

Azotate mercureux. En solutions concentrées, il se fait un précipité brun jaunâtre de borate mercureux, soluble dans un

excès d'eau. En solutions étendues, le précipité est noir et ne contient pas d'acide borique.

Chlorure mercurique, précipité rouge d'oxychlorure mercurique, ne contenant pas d'acide borique.

Ces trois dernières réactions paraissent correspondre à une dissociation du borate alcalin dans beaucoup d'eau.

RECHERCHE DE L'ACIDE BORIQUE

On a souvent recours au caractère fondé sur la coloration en vert de la flamme de l'alcool par l'acide borique. Ce caractère n'apparaît qu'avec l'acide libre ; si l'on a affaire à un borate, il sera nécessaire de le décomposer par un acide et, de préférence, par l'acide sulfurique.

La matière, finement pulvérisée, est mise dans une capsule de porcelaine assez petite avec un peu d'acide sulfurique, sans addition d'eau. On chauffe quelques minutes, pour déplacer l'acide borique ; puis on laisse refroidir et on ajoute à la liqueur 5 ou 6 fois son volume d'alcool. On laisse en digestion pendant quelques minutes, en agitant de temps en temps. On allume l'alcool et on remue avec une baguette de verre. S'il y a beaucoup d'acide borique, la flamme entière est verte ; s'il y en a peu, on remarque la teinte verte surtout à l'extrémité des langues de feu, observées sur un fond sombre. On donne à la réaction sa plus grande sensibilité en chauffant la capsule avant d'enflammer l'alcool, pour faciliter la formation d'éther borique, puis allumant et, peu de temps après, éteignant la flamme. Si l'on rallume de nouveau presque aussitôt après, les bords de la flamme, vus sur un fond noir, sont colorés en vert, lors même qu'il y a trop peu d'acide borique pour que la coloration soit visible dans les conditions précédentes.

Lorsque le borate est en dissolution, il convient de concentrer beaucoup, afin de n'employer que peu d'alcool, l'intensité de la coloration variant en sens inverse du volume de l'alcool et de la durée de la combustion.

On doit employer assez d'acide sulfurique pour décomposer les sels, mais éviter un excès, qui produirait une flamme

blanche éclairante, par suite de la formation de carbure d'hydrogène.

La présence des acides azotique, phosphorique, tartrique, diminue l'intensité de la coloration, sansque l'on en sache bien le motif.

Enfin il faut craindre les substances qui sont susceptibles de colorer la flamme en vert, notamment les sels de cuivre, les iodures, bromures et chlorures alcalins ou métalliques. Le chlorure d'éthyle donne à la flamme une teinte vert bleuâtre ; il faut donc éviter le mélange des chlorures métalliques avec l'alcool.

Un moyen de déceler la présence de très faibles quantités d'acide borique est le suivant :

On évapore presque à sec une petite partie de la dissolution saline qui le contient, puis on acidifie par l'acide sulfurique, de manière à mettre l'acide borique en liberté. On y trempe l'extrémité d'un fil de platine un peu gros, recourbé en forme d'œillet, et on *approche seulement* de l'enveloppe extérieure d'une flamme très peu éclairante. L'acide borique est volatilisé et colore en vert le bord de la flamme, qu'on regarde tangentiellement pour mieux distinguer la coloration, parce que la flamme présente ainsi une épaisseur colorée plus grande et se détache sur un fond sombre. Dans ces conditions, les bases (la soude, par exemple, s'il s'agit du borax ou d'eaux minérales) sont maintenues à l'état de sulfates et ne colorent pas la flamme parce que la température n'est pas assez élevée pour les volatiliser à cet état. Dieulafait a employé ce procédé pour reconnaître la présence de traces d'acide borique dans les eaux de la mer, en se servant de la flamme à peine visible de l'hydrogène et du spectroscope.

On peut aussi présenter dans la partie extérieure de la flamme du brûleur, ou bien à la pointe de la *flamme intérieure du chalumeau*, la boucle d'un fil de platine, sur laquelle on a placé un mélange humecté d'eau de la substance à examiner réduite en poudre fine avec 3 ou 4 parties d'un flux formé de : 1 partie de spath fluor (bien exempt d'acide borique) et 4 parties

et demie de bisulfate de potassium. Au moment où la fusion s'opère, il se produit une *coloration verte* due au dégagement de fluorure de bore (Turner). Cette coloration est très fugitive, parce que de très petites quantités de bore sont rapidement volatilisées à l'état de fluorure. Elle peut être masquée par la soude (colorant en jaune) ou par les matières organiques, qui, sous l'influence du bisulfate, donnent des carbures d'hydrogène à flamme blanche très éclairante. La coloration n'est saisissable que pendant peu d'instants. Il importe encore ici de s'assurer qu'il n'y a dans les sels aucun autre corps capable de colorer la flamme en vert. (Voir t. I, p. 63.)

Un moyen très sûr et sensible consiste à mêler la substance avec du spath fluor et de l'acide sulfurique dans un petit matras, où l'on ajoute quelques fragments de marbre, afin de produire un dégagement régulier de gaz, qui entraîne le fluorure de bore ; on le conduit par un petit tube de platine dans la partie obscure d'une flamme, qui se colore en vert pour de très faibles quantités de bore.

On a aussi recommandé le dispositif suivant, pour être notamment appliqué au cas des liquides organiques, lait et aliments divers, dans lesquels on ajoute souvent de l'acide borique à titre d'antiseptique : dans un creuset de porcelaine de 30 centimètres cubes environ, on met 5 centimètres cubes du liquide, on évapore doucement jusqu'à réduire à 1 centimètre cube environ, on laisse refroidir, puis on ajoute 10 gouttes d'acide fluorhydrique et 3 gouttes d'acide sulfurique, et on continue l'évaporation avec une très petite flamme. En même temps, on dirige horizontalement sur l'ouverture du creuset la flamme non éclairante d'un brûleur Bunsen. On voit alors cette flamme se colorer en vert, lorsque l'on arrive à sec, si la matière contenait un peu d'acide borique ou de borate (Kretschmar, Ludwig [1]).

Stolba a aussi conseillé l'emploi du *fluosilicate d'ammonium*, obtenu en évaporant dans une capsule de platine de l'acide hydrofluosilicique saturé presque exactement par l'ammoniaque.

1. *Ann. de Ch. anal.*, 1897, p. 76.

La substance à essayer, supposée neutre et sèche, est chauffée avec son volume du réactif jusqu'au rouge ; il se fait un sublimé de *fluoborate d'ammonium*, qui, introduit dans une flamme Bunsen non éclairante, lui donne une coloration verte. Le même sublimé, dissous dans l'eau, produit une autre réaction caractéristique ; c'est la coloration indiquée ci-après avec le papier de curcuma.

La réaction fournie par le *papier de curcuma* est très sensible et caractéristique (H. Rose) ; elle s'applique à l'acide borique libre. Si l'on a un borate alcalin ou alcalino-terreux, on le dissout dans l'eau et un très léger excès d'acide chlorhydrique, et l'on y trempe jusqu'à moitié une bande de papier de curcuma ; elle est colorée en *brun rouge*, comme elle le serait par un alcali. On doit ensuite la sécher à 100° sur une capsule ; on voit alors la moitié qui a été immergée prendre une *teinte rouge* caractéristique.

Lorsqu'en l'absence d'acide borique on humecte de même le papier de curcuma avec de l'acide chlorhydrique assez concentré et qu'ensuite on le sèche, il se colore en brun noir; le perchlorure de fer dans les mêmes conditions le colore en brun rouge ; il en est de même de la solution chlorhydrique de zirconium ou de celle de molybdate d'ammonium. La teinte donnée par l'acide borique est assez nettement différente. — Cependant il est bon de donner plus de sûreté à la réaction en constatant que le papier de curcuma, rougi par l'acide borique, passe au noir bleu ou au noir vert, lorsqu'on le soumet à l'action d'une solution étendue de carbonate alcalin ou de carbonate d'ammonium. Il revient aussitôt au brun rouge par l'acide chlorhydrique.

Le *spectroscope* fournit un moyen extrêmement sensible pour la recherche de l'acide borique libre ou à l'état de borate. La perle faite au bout du fil de platine (avec du carbonate de sodium au besoin) donne, lorsqu'on l'introduit dans une flamme

Une bande vive dans le *vert clair*	β.	548	de longueur d'onde
Une bande diffuse dans le *vert-bleu clair*	γ.	519,2	—
Une bande diffuse d'un *bleu-vert faible*..	δ.	494,1	—

d'hydrogène ou dans celle du bec Bunsen, un spectre composé de trois bandes :

On aperçoit en même temps, lorsqu'il y a une quantité sensible de bore, la coloration verte sur le bord de la flamme du brûleur (Voir t. I, p. 124).

DOSAGE DE L'ACIDE BORIQUE

On dose quelquefois l'acide borique à l'état de composés définis :

L'anhydride borique B^2O^3, qui pour 100 contient 31, 43 de B.

Le borate de calcium $Ca\ B^2O^4$, dont 100 parties correspondent à 53,84 de B^2O^3 ou 16,92 de B.

Le fluoborate de potassium $KF.BF^3$, dont 100 parties correspondent à 27,75 de BO^3 ou 8,72 de B.

Mais, le plus souvent, le dosage se fait par voie indirecte ou par des méthodes alcalimétriques.

1° Acide borique seul, en dissolution dans l'eau ou l'alcool.

On n'arrive pas à doser exactement l'anhydride borique par simple évaporation et calcination, à cause des pertes qui se produisent par entraînement et par volatilisation. Le résultat est meilleur après addition d'oxyde de plomb hydraté, en quantité connue, en laissant s'opérer la combinaison pendant un ou deux jours puis évaporant doucement et poussant jusqu'à fusion.

On préfère cependant employer un poids connu de carbonate de sodium pur et anhydre ; on évapore, puis on calcine et pèse la matière fondue P ; mais il faut ensuite déterminer l'anhydride carbonique restant dans le produit fondu. On connaît, d'après le poids du carbonate primitif, le poids d'oxyde de sodium ; en retranchant de P la somme de ces deux poids, on trouve celui de l'anhydride borique (H. Rose).

On peut aussi, pour n'avoir pas à faire un dosage d'anhydride carbonique, ajouter un poids connu p de borate à peu près neutre de sodium, anhydre et exempt de carbonate, en quantité suffisante pour qu'il renferme plus d'acide borique que la dissolution primitive. L'évaporation ménagée et la cal-

cination conduiront à un sel moins acide que le biborate, et il n'y aura pas de perte. La différence entre le poids final P et le poids ajouté p sera le poids cherché de l'anhydride borique (H. Rose).

2° Dosage par différence dans les borates anhydres ou hydratés.

a) Dans les *borates anhydres*, si l'on peut doser exactement toutes les bases, on aura l'anhydride borique par différence. Cela est facile dans un certain nombre de cas.

On y arrive en éliminant l'acide borique par l'acide fluorhydrique et l'acide sulfurique. On met le borate porphyrisé dans une capsule de platine avec de l'eau, et l'on y fait arriver pendant une heure du gaz acide fluorhydrique, en remuant fréquemment les matières avec une spatule de platine tenue au bout d'une longue pince dans une cheminée tirant bien. On verse ensuite un petit excès d'acide sulfurique et on chauffe doucement afin d'éviter les projections ; on évapore à sec, calcine au rouge sombre pour chasser tout le bore à l'état de fluorure BF^3 ; il reste des sulfates, dans lesquels on fait le dosage des bases. S'il n'y a qu'une seule base, on peut se borner à peser le sulfate neutre.

L'élimination de l'acide borique peut se faire autrement : par exemple par fusion avec 3 ou 4 parties de carbonate de sodium et reprise par l'eau, qui dissout les borates et les carbonates alcalins, tandis que les oxydes métalliques ou les carbonates alcalino-terreux restent insolubles et peuvent être dosés successivement.

Avec les borates de baryum et de strontium, il sera plus simple, après dissolution par l'acide chlorhydrique, de précipiter les bases par l'acide sulfurique ; avec celui de calcium, on pourra rendre insoluble le sulfate par addition d'alcool. Dans l'un et l'autre cas, la présence de l'acide borique ne gêne pas en liqueur acide pour le dosage des bases.

Les borates de plomb, de cuivre, peuvent être dissous par l'acide chlorhydrique et les métaux précipités par l'hydrogène sulfuré.

b) Pour les *borates hydratés*, il faudra doser l'eau et les bases, si l'on veut calculer l'anhydride borique par différence.

L'eau pourra être déterminée, comme nous l'avons dit plus haut pour l'acide borique seul, par addition de carbonate ou, plus simplement, par addition de borate presque neutre de sodium en quantité suffisante, évaporation et fusion. Connaissant les poids du borate hydraté primitif, du borate anhydre ajouté et du produit anhydre final, on aura aisément, par différence, le poids de l'eau.

Les bases se détermineront comme il vient d'être dit pour les borates anhydres; si ce sont des alcalis, la méthode la plus facile consistera à éliminer l'acide borique par l'acide fluorhydrique et l'acide sulfurique, évaporer l'excès de celui-ci, calciner et peser; puis on redissout, on dose l'acide sulfurique et on a, par différence, le poids total des bases, qu'on dose ensuite sans difficultés spéciales.

Ces résultats permettent de calculer, par différence, l'anhydride borique.

c) Si les *borates* renferment des *chlorures* (comme la *boracite*) ou s'il s'y trouve des *sulfates*, l'analyse complète exigera trois opérations : — la première, soit pour le dosagedu chlore au moyen de l'azotate d'argent après dissolution par l'acide azotique, soit pour le dosage de l'acide sulfurique par le chlorure de baryum après dissolution par l'acide chlorhydrique (ces deux dosages n'étant pas modifiés par la présence de l'acide borique) ; — la deuxième, pour la détermination de l'eau, par addition d'un poids connu de borate neutre, fusion et pesée; — la troisième, pour le dosage des bases après expulsion du bore à l'état de fluorure. — L'acide borique se calcule par différence.

3° **Dosage à l'état de fluoborate de potassium.**

Cette méthode de dosage a été instituée par A. Stromeyer[1] et perfectionnée par Frésénius[2].

L'acide borique doit être seul ou accompagné uniquement

1. *Annal. d. Chem. u. Pharm.*, C, 82.
2. *Tr. d'analyse chim. quantit.*, 6e édition française, p. 356.

d'*alcalis* et de *sels alcalins* (sels de potassium, de préférence, et pas trop de sels de sodium). On met la substance pesée dans une capsule ou un creuset de platine. On ajoute assez de potasse pure pour que le liquide renferme sûrement plus d'un atome de potassium pour 1 atome de bore ; puis on introduit de l'acide fluorhydrique pur, bien exempt d'acide hydrofluosilicique. Il en faut un excès suffisant pour que, procédant ensuite à l'évaporation, on ait des vapeurs acides au papier de tournesol. Le résidu de l'évaporation se compose de fluoborate de potassium $KF.BF^3$ et de fluorhydrate KF.HF. La masse desséchée est traitée par une solution d'acétate de potassium ($d = 1,14$) dans 4 parties d'eau à température ordinaire. On agite de temps en temps et, au bout de quelques heures, on décante sur un filtre taré, on lave plusieurs fois le dépôt avec la dissolution d'acétate, dans la capsule d'abord, puis sur le filtre, jusqu'à ce que le liquide de lavage ne précipite plus par le chlorure de calcium. On enlève ainsi tout le fluorhydrate de potassium et, en même temps, les autres sels de potassium et de sodium (chlorures, azotates, phosphates et même sulfates, bien que ceux-ci soient plus difficilement solubles dans l'acétate de potassium). La présence d'une quantité trop grande de sel de sodium pourrait donner lieu à la formation de fluorure de sodium peu soluble, pouvant rester avec le fluoborate de potassium insoluble. On termine par un lavage à l'alcool pour enlever l'acétate, on sèche à 100° et on pèse le précipité sur le filtre.

100 de $KF.BF^3$ répondent à 27,75 de B^2O^3.

Dans le *cas général*, pour éviter les difficultés dues à la présence d'une grande quantité de sels de sodium ou à celle d'autres métaux, qui empêcheraient d'obtenir le fluoborate de potassium à l'état de pureté, le mieux serait de distiller l'acide borique avec de l'alcool méthylique et de le condenser dans une solution de potasse, puis de continuer l'opération sur le sel de potassium obtenu.

On traite la matière à examiner, supposée contenir 1 gramme environ d'acide borique, par 3 grammes d'acide sulfurique (ou phosphorique) et 15 centimètres cubes d'alcool méthylique, on

laisse digérer pendant une ou deux heures dans un petit ballon à deux tubulures, l'une pour l'introduction des réactifs, l'autre se rendant au fond d'un second ballon, où l'on a mis 2 grammes de potasse en dissolution dans un peu d'eau ; on distille doucement et l'on condense l'éther borique dans cette liqueur, que l'on a soin de maintenir à basse température par immersion du ballon dans l'eau froide. On emploie 30 ou 40 centimètres cubes d'alcool méthylique en 2 ou 3 fois pour entraîner tout l'acide borique.

On chauffe alors peu à peu pour dégager l'alcool méthylique, puis on ajoute un excès d'acide fluorhydrique et on évapore au bain-marie. Après refroidissement, on reprend par 50 centimètres cubes d'une solution d'acétate de potassium ($d = 1,14$), on agite et on laisse une à deux heures, puis on ajoute 100 centimètres cubes d'alcool et on abandonne la liqueur pendant douze à quinze heures. Le précipité de fluoborate de potassium formé est reçu sur un filtre taré, lavé à l'alcool, séché à 100° et pesé. On calcule, d'après son poids, la proportion de l'acide borique. Les résultats sont exacts à 0,2 0/0 près (Thaddeeff)[1].

4° **Dosage à l'état de borate de magnésium.**

Le procédé, qui va être décrit, peut s'appliquer lorsque l'acide borique se trouve en présence d'*alcalis* et de *sels alcalins*.

La dissolution supposée alcaline est neutralisée par l'acide chlorhydrique et additionnée de chlorure de magnésium et de sel ammoniac, puis d'ammoniaque. Il convient qu'il y ait, en poids, au moins 2 parties de magnésie pour 1 partie d'acide borique. S'il se produit, au début, un précipité, il disparaît par la chaleur, ou bien on le dissout par une quantité plus grande de sel ammoniac. On évapore et on termine dans une capsule de platine, en ajoutant de temps en temps quelques gouttes d'ammoniaque pour empêcher les pertes d'acide borique. On chauffe au rouge, puis on traite par l'eau le mélange de borate de magnésium, de magnésie caustique et de chlorures alcalins avec chlorure de magnésium. On reçoit sur un filtre et

1. *Zeitsch. f. anal. Chem.*, 1897, p. 568.

on lave à l'eau bouillante pour enlever les chlorures, en constatant si l'eau ne donne plus de trouble par l'azotate d'argent. Comme un peu de borate peut avoir été dissous, on évapore les eaux de lavage avec de l'ammoniaque et on achève de même par calcination au rouge et lavage à l'eau bouillante. Les résidus insolubles sont réunis, calcinés longtemps au rouge très vif, pour ne laisser aucune trace de chlorure de magnésium ; on prend le poids P du résidu formé de borate de magnésium et de magnésie caustique. On dose la *magnésie totale* P′ en dissolvant par l'acide chlorhydrique et précipitant à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. La différence P — P′ donne le poids d'*anhydride borique* B^2O^3. Les résultats sont très satisfaisants.

Au lieu de doser pondéralement la magnésie totale, on peut la déterminer volumétriquement en dissolvant par une quantité connue d'acide chlorhydrique et titrant l'acide resté libre par la soude en présence d'héliantine ou de phénolphtaléine.

Cas du mélange de borates et de phosphates alcalins. — Ce cas se réalise lorsque l'on effectue la fusion avec les carbonates alcalins des matières phosphatées et boratées.

On fait le dosage de l'acide phosphorique par la mixture magnésienne en excès, comme en l'absence de l'acide borique, et on pèse le pyrophosphate après calcination.

Puis on évapore la solution filtrée, avec les précautions indiquées ci-dessus, on calcine, lave, filtre, évapore l'eau de filtration, calcine et lave de nouveau, puis calcine un peu fort ; on pèse l'anhydride borique et la magnésie libre ou combinée ; on détermine, comme ci-dessus, la magnésie totale ; l'anhydride borique est obtenu par différence.

5° Dosage de l'acide borique libre ou dans les borates alcalins à l'état de borate de calcium (Ditte[1]).

Dans la dissolution neutre, on verse un excès d'une dissolution concentrée de chlorure de calcium pur, qui produit un précipité gélatineux de borate de calcium.

Si la dissolution de borate est acide, on doit d'abord la neu-

1. *Annales de Phys. et de Ch.*, 1875, I, p. 549.

traliser par de l'ammoniaque pure, exempte d'acide carbonique, pour ne pas avoir de précipité de carbonate de calcium ; on peut employer à cet effet une dissolution ammoniacale de chlorure de calcium.

On fait passer toute la matière (en une fois ou par portions) dans un creuset de platine et on évapore à siccité. On ne fait ainsi aucune perte d'acide borique.

On remplit alors le creuset avec un mélange de chlorures de sodium et de potassium purs et cristallisés, en quantités proportionnelles aux poids moléculaires. On met le couvercle et on chauffe, d'abord modérément pour chasser l'eau retenue dans le chlorure de calcium, puis assez fortement pour fondre le mélange salin. En se servant d'une lampe à gaz alimentée par un soufflet ou une trompe, on arrive assez facilement à avoir au fond du creuset une température assez élevée (sans aller cependant jusqu'à la production de vapeurs de chlorures alcalins, ce qui avertirait qu'on chauffe trop), et, à la surface du bain ou sur les parois, une température relativement assez basse, suffisante seulement pour maintenir le mélange liquide. Dans ces conditions, le borate de calcium rassemblé d'abord au fond en une masse spongieuse plus ou moins agglomérée, mais qu'il faut avoir bien soin de ne pas fondre, se dissout peu à peu dans le bain de chlorures fondus et vient cristalliser à la surface, en formant avec du chlorure solidifié un anneau qui s'élève le long des parois du creuset. Au bout d'une heure, 450 milligrammes de borate de calcium peuvent avoir ainsi cristallisé.

Les conditions les plus favorables sont celles indiquées déjà : différence de température aussi grande que possible entre le fond et les bords du creuset ; mélange des chlorures à poids moléculaires égaux, pour que la fusion en soit très facile ; la proportion de chlorure de calcium à ajouter doit être de 1 partie pour 3 parties environ du mélange de chlorures alcalins.

Le borate de calcium, cristallisé en aiguilles transparentes, répond alors exactement à la formule CaB^2O^4. Il est insoluble dans l'eau chaude et dans l'eau froide ; à froid, une dissolution

concentrée (au dixième) du mélange de chlorures alcalins ne l'altère pas; à chaud, elle en dissout une petite quantité.

On lave donc à l'eau froide la matière refroidie, qui se sépare du creuset en un seul bloc. L'anneau contient presque tout le borate cristallisé; mais il se trouve aussi de petits cristaux dans la masse saline; celle-ci se dissolvant, ils restent et sont lavés sur un filtre, puis séchés et détachés avec un pinceau léger. On pèse tout le borate de calcium et on calcule l'anhydride borique :

100 de CaB^2O^4 correspondent à 53,84 de B^2O^3.

On peut, après avoir pesé le borate, déterminer l'anhydride borique par différence en dissolvant par une solution titrée d'acide chlorhydrique, colorant par quelques gouttes d'héliantine, de tropéoline ou de méthylorange, puis titrant l'acide resté libre. On se fonde sur ce que ces indicateurs n'éprouvent aucun changement de couleur du fait de leur mélange avec l'acide b ri ue libre, soit étendu, soit concentré[1].

Cas d'un mélange de borate et de fluorure. — La méthode de Ditte permet de faire les deux dosages du bore et du fluor.

On dissout la substance dans l'acide chlorhydrique; on précipite les bases autres que les alcalis, en évitant les réactifs qui donneraient plus tard avec le chlorure de calcium un précipité insoluble. On ajoute un excès de chlorure de calcium et de l'ammoniaque et on évapore à sec; on ajoute le mélange de chlorures alcalins et on fond dans les conditions ci-dessus indiquées.

Le borate de calcium se rassemble en majeure partie dans l'anneau au bord de la matière fondue; le fluorure de calcium, qui s'est d'abord précipité en masse gélatineuse, devient compact et dense, après calcination, et peut être lavé sans difficulté. On dissout par l'eau froide le mélange des chlorures, on lave, sèche et pèse ensemble le borate et le fluorure de calcium.

On traite ensuite ces deux sels par le nitrate d'ammonium concentré et chaud, qui dissout le borate de calcium et laisse le fluorure inaltéré. Après lavage, on pèse CaF^2 et on a, par

1. Joly, *C. R.*, 1885, t. C, p. 103.

différence, le poids de CaB^2O^4. On peut donc calculer avec exactitude les poids de l'anhydride borique et du fluor.

Si la composition exacte du borate de calcium donnait quelques doutes, on pourrait doser la chaux directement par l'acide chlorhydrique titré en présence d'héliantine. L'anhydride borique serait obtenu par différence.

6° **Dosage de l'acide borique à l'état de borate de calcium après distillation avec l'alcool méthylique.**

Cette méthode, donnée par Gooch et perfectionnée par H. Moissan[1], est fondée sur l'action de l'alcool méthylique sur l'acide borique libre. Elle a l'avantage de pouvoir fournir, moyennant des précautions suffisantes, un dosage direct et précis, même en présence de bases et d'acides divers, pourvu que la substance à examiner soit attaquable par l'acide azotique, au moins en tube scellé, ou que le composé boré ait pu être préalablement transformé, par fusion avec les alcalis ou les carbonates alcalins, en un borate facilement attaquable.

L'appareil se compose d'un petit ballon à long col A (*fig.* 79), fermé par un bouchon de verre rodé faisant corps avec un entonnoir à robinet C, dont le tube effilé descend jusqu'au milieu du ballon. Le col porte à sa partie supérieure une tubulure coudée D, dont l'extrémité se relie par un bouchon de caoutchouc à l'entonnoir E d'un serpentin de verre placé dans un manchon vertical à circulation d'eau froide. Le serpentin s'ouvre par le bas dans un petit tube à entonnoir F, qui s'adapte par un bouchon en caoutchouc percé de deux trous à une fiole en verre de Bohême G de 125 centimètres cubes environ, placée dans un cristallisoir où l'on verse de l'eau très froide. Un petit tube coudé, fixé sur le second trou du bouchon, relie la fiole à un tube à boules H contenant une solution d'ammoniaque au cinquième, destinée à retenir les dernières traces du composé volatil, qui n'auraient pas été condensées.

Au-dessous de la fiole A peut se placer, à différentes hauteurs, une capsule B contenant une solution saturée de chlo-

1. *Comptes rendus*, 1893, t. CLVI, p. 1087 ; — *Bul. Soc. chim.*, 1894, II, 955.

rure de calcium; elle est portée au-dessus d'un brûleur de Bunsen, de manière à former un bain-marie mobile, permettant de chauffer momentanément le ballon H non seulement par le bas, mais sur toute sa surface.

On introduit dans le ballon, dont on a enlevé le bouchon de verre à robinet, la matière avec le moins possible de liquide; on ajoute alors 1 centimètre cube d'acide azotique et on éva-

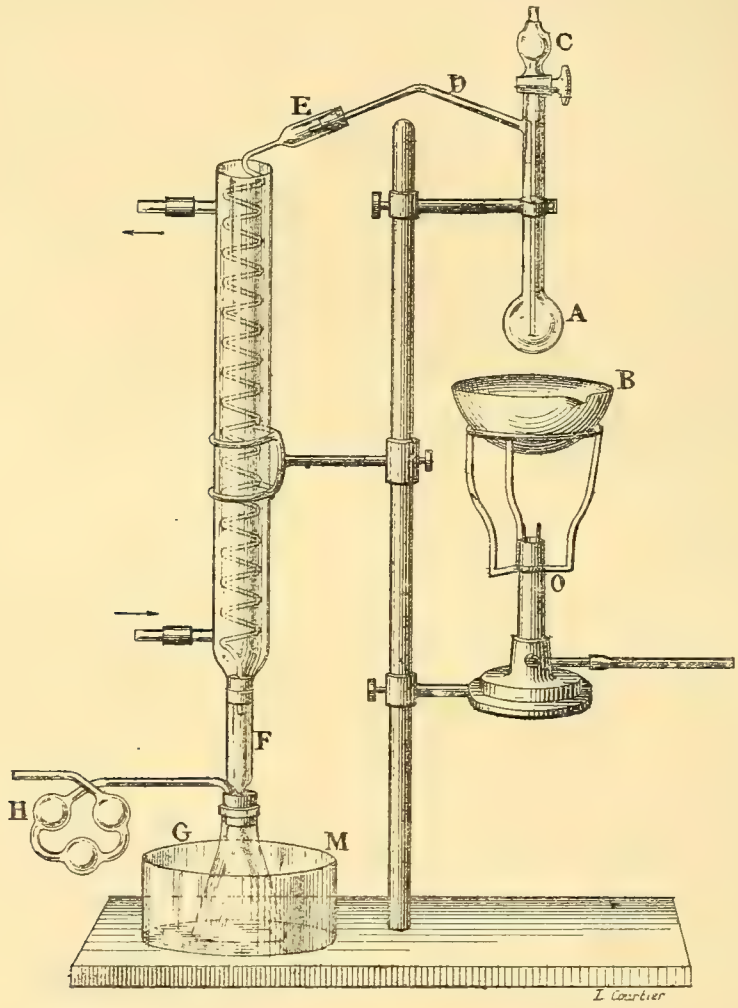

Fig. 79.

pore doucement en faisant plonger le ballon dans le bain-marie. On le retire et, replaçant le bouchon de verre, on introduit par l'entonnoir 10 centimètres cubes d'alcool méthylique; on remet le ballon dans le bain de chlorure de calcium chaud et on distille à sec, en faisant plonger la partie supérieure du ballon dans le liquide. On répète quatre fois l'addition d'alcool méthylique et la distillation, en ayant soin de distiller chaque fois

à sec avant l'addition d'une nouvelle quantité d'alcool; pour être sûr de ne pas laisser d'acide borique dans le ballon, on y introduit encore 1 centimètre cube d'eau et 1 centimètre cube d'acide azotique, et on fait de nouveau trois distillations à sec avec l'alcool méthylique.

On peut compter, en général, que la totalité de l'acide borique a été distillée avec l'alcool, en formant un éther borique. Cependant, pour s'en assurer, on soulève le bouchon du verre de Bohême, et on recueille une goutte de l'alcool condensé dans le serpentin sur une fine lanière de papier, qu'on approche d'une flamme. L'alcool, en brûlant, ne doit présenter aucune coloration verte; s'il y en avait une, il conviendrait de renouveler la distillation avec $0^{cc},5$ d'acide azotique et 5 centimètres cubes d'alcool méthylique et de s'assurer que, vers la fin, l'alcool ne donne plus aucune teinte verte à la flamme.

La majeure partie de l'éther borique est condensée dans le serpentin et dans la fiole conique refroidie; cependant le tube à boules avec solution ammoniacale est indispensable pour éviter toute perte par des vapeurs ou des gouttelettes entraînées.

En ayant la précaution de porter toute la surface du ballon à une température supérieure au point d'ébullition de l'alcool méthylique, on parvient à éviter ou du moins à atténuer des soubresauts et, par suite, des entraînements, auxquels d'ailleurs on remédie également par l'inclinaison donnée au tube abducteur D.

Lorsque l'opération est terminée, on réunit l'ammoniaque du tube à boules au liquide de la fiole conique et on verse le tout dans un creuset de platine, dont on a pris exactement la tare avec de la chaux vive. Cette chaux doit ensuite être éteinte avant de recevoir le liquide, pour qu'il ne se produise pas un échauffement trop notable et une distillation d'éther borique; pour la même raison, si cette liqueur est encore très acide, il est nécessaire de mettre le creuset dans la glace ou l'eau très froide.

On mélange aussitôt et, au bout de quelques minutes, on

s'assure de l'alcalinité du liquide. Après un quart d'heure de digestion, on commence à chauffer au bain-marie en procédant avec précaution et maintenant la température au-dessous du point d'ébullition de l'alcool méthylique. Lorsqu'on est arrivé à sec, on chauffe plus fortement et on termine à température très élevée en se servant du chalumeau, le creuset étant tout d'abord fermé, puis ouvert. On pèse, après refroidissement dans un dessiccateur, et on vérifie la constance du poids après une nouvelle calcination. L'augmentation du poids du creuset correspond à l'anhydride borique, qui s'est fixé sur la chaux.

Moissan conseille de préparer la chaux dans le creuset même, en se servan, d'azotate de calcium pur transformé, par une calcination incomplète en un azotate basique, facile à manier et à conserver. On prend une quantité de ce composé telle qu'il puisse fournir 8 à 10 grammes de chaux vive pour $0^{gr},50$ environ d'acide borique à doser. On calcine dans le creuset de platine à l'aide du chalumeau, et on s'assure par plusieurs essais de la constance du poids de la chaux vive obtenue.

Les résultats trouvés pour le dosage de l'acide borique par cette méthode sont très satisfaisants.

La distillation de l'acide borique au moyen de l'alcool méthylique peut être utilisée avec des appareils plus simples, lorsque l'on se propose de terminer par un dosage volumétrique.

C'est ainsi que C. Frésénius et A. Popp[1] se sont servis d'un simple ballon de 300 centimètres cubes pour rechercher l'acide borique dans des matières alimentaires, sans le confondre avec les borates qu'elles pouvaient contenir. Après trituration avec du sulfate neutre de sodium et digestion dans 100 centimètres cubes d'alcool méthylique pendant douze heures, le mélange est soumis à une distillation lente au bain-marie ; on remet 50 centimètres cubes du même alcool et on distille de nouveau pour épuiser la matière ; on procède ensuite au dosage par liqueurs titrées.

1. *Zeitschr. für öffentlich Chem.*, 1897, p. 188 ; — *Ann. de Ch. anal.*, 1897, p. 334.

Th. Gladding[1] emploie, pour doser l'acide borique des borates, 1 gramme de la substance avec 20 centimètres cubes environ d'alcool méthylique à 95° dans un petit ballon de 150 centimètres cubes. Il y ajoute 5 centimètres cubes d'acide phosphorique sirupeux à 85 0/0 et il chauffe doucement au bain-marie, en même temps qu'il fait barbotter dans le liquide, dont il maintient le volume à peu près constant, les vapeurs dégagées d'un autre ballon rempli aux deux tiers d'alcool méthylique et chauffé à l'ébullition sur un second bain-marie ; les vapeurs sont dirigées de là vers un récipient par un tube entouré d'un manchon réfrigérant. Au bout d'une heure, le liquide condensé ayant atteint un volume d'environ 100 centimètres cubes, on peut arrêter et procéder au dosage.

Jay et Dupasquier[2] ont adopté une disposition d'appareil, qui permet de concentrer l'acide borique dans un volume relativement très petit d'alcool méthylique. Leur appareil se compose de deux ballons A et B, d'environ 200 centimètres cubes de capacité et portant chacun un bouchon à deux trous. Ils sont reliés entre eux d'une part à l'aide d'un tube recourbé allant du sommet de A au fond de B et, d'autre part, par un second tube, partant du sommet de B et s'embranchant latéralement par une soudure, avec un tube vertical qui, dans sa partie supérieure, traverse un réfrigérant et se recourbe à sa partie inférieure presque au fond du ballon A.

La substance boratée, séchée, pulvérisée et pesée, est introduite dans le ballon A avec un peu d'acide sulfurique ; on y verse ensuite 25 ou 30 centimètres cubes d'alcool méthylique. On met dans le ballon B un volume mesuré d'une solution normale de potasse ou de soude exempte de carbonate ; ce volume peut être de 1, 2 ou 3 centimètres cubes, suivant la quantité présumée d'acide borique, la liqueur devant toujours rester alcaline.

Les deux ballons, une fois reliés entre eux par la fermeture des bouchons, sont chauffés sur deux bains d'eau différents ;

1. *Journ. of americ. ch. Soc.*, 1890, p. 258 ; — *Ann. de Ch. anal.*, 1898, p. 241.
2. *Bul. Soc. chim.*, 1895, I, p, 877.

celui qui contient la substance à examiner (A) est chauffé, au début, un peu plus que l'autre (B); mais, quand l'alcool méthylique commence à bouillir, on règle les deux brûleurs de manière à avoir une ébullition semblable dans les deux ballons. L'alcool méthylique entraîne l'acide borique du premier dans le second, où l'acide est retenu par l'alcali.

L'alcool se rend ensuite dans le tube entouré du réfrigérant pour redescendre de nouveau dans le ballon A et servir d'une façon continue à l'extraction de l'acide borique ; on arrive ainsi, avec peu d'alcool méthylique, à recueillir dans la potasse les moindres quantités d'acide borique.

MÉTHODES VOLUMÉTRIQUES DE DOSAGE DE L'ACIDE BORIQUE

On peut doser, par ces méthodes, d'une façon rapide l'acide borique libre ou contenu dans des borates alcalins ou alcalino-terreux. On peut aussi le doser dans les borates, qui sont entièrement attaquables à température modérée par l'acide sulfurique, puisque l'on réussit, par les méthodes précédentes, à le distiller avec l'alcool méthylique et à le fixer sur de la potasse ou de la soude en excès. Dans ce dernier cas, on devra chasser complètement l'alcool méthylique à température modérée ; on réduira toujours au même volume et, acidifiant légèrement par quelques gouttes d'acide chlorhydrique étendu, on chassera, en chauffant un peu, l'acide carbonique qui a pu se produire dans l'opération précédente. On est alors prêt pour le dosage volumétrique.

La principale difficulté qu'on rencontre dans ce dosage vient de ce que les borates alcalins, à l'exception des métaborates, se dissocient dans l'eau et donnent un mélange de borate, d'acide borique et d'alcali libre ; il se produit entre le sel, l'acide et la base, un état d'équilibre, qui est variable suivant la dilution et la température de la liqueur et qui rend incertains les résultats fournis par tous les indicateurs, si les opérations ne sont pas exécutées dans des conditions toujours identiques.

Il faut donc surtout s'attacher à faire les titrages comparatifs avec le même volume de liquide et à la même température; on peut, d'ailleurs, si ces conditions sont remplies, arriver à de bons résultats avec différents indicateurs.

A. **Héliantine et orcéine.** — A. Joly a montré[1] que l'acide borique est sans action sur l'orangé n° 3 de Poirrier ou héliantine virée au jaune par les alcalis, et que, si l'on a coloré en rouge par quelques gouttes d'héliantine une solution d'acide borique, il suffit de la plus petite quantité de soude pour produire le virage au jaune.

Il en est autrement du tournesol et surtout de l'orcéine préparée par le procédé de Luynes. Cet indicateur présente un virage au bleu très net par de la soude en présence de l'acide borique au moment où il s'est produit un biborate de sodium $Na^2B^4O^7$, comme l'a observé F. Parmentier[2].

D'autres bases produisent le virage pour d'autres compositions du borate, mais toujours la même pour une même base. Le tournesol du commerce ne donne pas d'indications bien nettes.

On pourra, à l'aide de l'héliantine et de l'orcéine, déterminer l'acide borique par l'action de la soude titrée, pourvu que la solution ne renferme ni acides à fonctions multiples, comme l'acide phosphorique ou arsénique, ni sels métalliques capables d'agir sur le tournesol. En d'autres termes, la solution ne devra contenir que des sels alcalins ou alcalino-terreux, formés par les acides forts qui ont servi à mettre en liberté l'acide borique.

F. Parmentier a donné la méthode suivante, qu'il a particulièrement appliquée aux eaux minérales d'Auvergne, après évaporation et séparation des oxydes de fer et de manganèse, de l'alumine et des acides phosphorique et arsénique.

La liqueur est rendue franchement acide par de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique. On la partage exactement

1. *Bul. Soc. ch.*, 1884, II, p. 324; — *C. R.*, t. C. p. 103; — *Ann. de Ph. et Ch.*, 1885, II, p. 141.
2. *Comptes Rendus*, 6 juillet 1891, t. CXIII, p. 41.

en deux moitiés : l'une est colorée par l'héliantine, l'autre par l'orcéine ; puis on verse successivement dans l'une et dans l'autre une solution titrée de soude caustique, non carbonatée. On mesure le volume de liqueur qui a produit le virage dans chaque portion. La différence des résultats obtenus fait connaître la quantité d'acide borique contenue dans la liqueur, puisque le virage se fait : — en présence de l'héliantine, quand l'acide fort (chlorhydrique ou sulfurique) est neutralisé ; — en présence de l'orcéine, quand l'acide borique contenu a formé le biborate $Na^2B^4O^7$. A 1 molécule de soude correspondent donc 2 molécules d'anhydride borique B^2O^3.

Le mieux est, d'ailleurs, de faire un titrage avec une quantité pesée d'acide borique par la même solution de soude et dans des conditions semblables, comme volume de liqueur et comme température.

B. Le *bleu soluble CLB* de Poirrier, étudié par Engel[1], accuse, par son virage du bleu au rouge lorsqu'on ajoute de la soude titrée, un autre état de combinaison que l'orcéine. Le virage n'a lieu que lorsqu'on a versé assez de soude pour former avec l'acide borique le métaborate $NaBO^2$, et même un peu plus que cette quantité stricte.

En se fondant sur ces observations, Jay et Dupasquier ont adopté le *bleu soluble* comme indicateur, pour le dosage de l'acide borique, avec le *papier de tournesol sensible* et, de préférence pour celui-ci, le papier collé, tel qu'une goutte de liquide ne s'y étale pas. Voici comment ils conseillent d'opérer[2].

On amène le liquide à un volume constant ; on rend la liqueur légèrement acide, si elle était alcaline, et on chauffe doucement pour chasser les traces d'acide carbonique qu'elle pouvait renfermer. Après refroidissement à 15 ou 20°, on verse avec précaution une solution normale-décime de potasse ou de soude, jusqu'à ce qu'une goutelette du liquide déposée sur un papier de tournesol sensible accuse la neutralité entre la base et l'acide fort, l'acide borique étant alors entièrement libre.

1. Engel, *Bull. Soc. chim.*, 1886, I, p. 327.
2. *Bull. Soc. chim.*, 1895, I, p. 878.

On ajoute au liquide 2 gouttes de solution aqueuse de bleu soluble à 10 grammes par litre, et l'on verse peu à peu la liqueur titrée de soude jusqu'au premier virage de la teinte. La quantité de liqueur alcaline titrée, comparée à celle qu'il a fallu employer dans des conditions semblables pour une quantité connue d'acide borique pur, fait connaître la proportion d'acide borique contenue dans l'essai. Il importe d'opérer toujours avec le même volume de liquide et à la même température, pour que les nombres soient bien exactement comparables.

C. On évite presque entièrement les difficultés occasionnées par la dissociation des borates dans l'eau, en employant, pour former le liquide où doit s'opérer le virage, une suffisante quantité de glycérine, de mannite ou d'un alcool polyatomique en général.

C'est ce qui résulte des observations de Klein[1], de Gasselin[2], de Thomson[3] et de Barthe[4], sur lesquelles Copaux[5] a fondé la méthode suivante :

Il faut préparer deux liqueurs :

1° Une solution aqueuse de soude caustique, à 10 grammes environ d'hydrate par litre, décarbonatée par ébullition avec de la chaux éteinte ;

2° Une solution alcoolique de glycérine, contenant 2 volumes de glycérine à 30° pour 1 volume d'alcool à 95° ; l'addition d'alcool a pour but de donner à la glycérine assez de fluidité pour que le mesurage en soit facile.

On dissout la matière pesée dans un petit volume d'eau, environ 5 centimètres cubes, on colore la dissolution en jaune par deux gouttes d'héliantine et on sature par l'acide sulfurique ou chlorhydrique jusqu'à virage au rose.

Dans le cas où il s'agit d'un borate alcalin, la proportion

1. *Bull. Soc. chim.*, 1878, I, p. 195.
2. *Ann. de Ch. et de Phys.*, 1894, VII, p. 83.
3. *Berichte*, 1893, p. 839.
4. *Journ. de Pharm. et de Ch.*, 1894, p. 163.
5. *Comptes Rendus*, 14 novembre 1898, p. 756.

d'alcali est donnée par le volume de l'acide fort qui vient d'être versé et qui doit être mesuré.

L'acide borique étant désormais à l'état de liberté, on ajoute à la liqueur un volume à peu près double de glycérine alcoolisée, mesuré avec une pipette. On introduit deux gouttes de phtaléine et on verse la solution de soude titrée jusqu'à apparition d'une teinte rose (volume employé $= v$).

Comme terme de comparaison, on prend à peu près $0^{gr},50$ d'acide borique exactement pesé, cet acide ayant été purifié par cristallisation et séché dans le vide en présence d'acide sulfurique concentré ; on le dissout dans un volume d'eau égal au volume de la liqueur aqueuse que l'on avait dans l'opération précédente (somme des volumes d'eau, d'acide et d'alcali employés) ; on ajoute de même un volume double de glycérine alcoolisée et on sature par la soude jusqu'au virage en présence de deux gouttes de phtaléine (volume employé $= v'$).

Le rapport des deux volumes de soude nécessaire pour la saturation dans les deux opérations fait connaître la quantité cherchée d'acide borique.

$$p = p' \times \frac{v}{v'}$$

Il faut que le volume de glycérine soit au moins égal au tiers du volume total du liquide, à la fin de l'opération. La présence de l'alcool éthylique ne gêne pas ; aussi le procédé permet-il de déterminer le bore dans les éthers boriques. Mais l'alcool méthylique fausserait les indications du virage ; il importe de l'expulser entièrement, si l'on s'en est servi pour extraire le bore du composé primitif.

SILICIUM

Si = 28

ÉTAT NATUREL. — PRINCIPAUX COMPOSÉS

Le silicium est très répandu dans la nature. Il entre dans la constitution des roches éruptives et d'une grande partie des roches sédimentaires qui forment l'écorce terrestre. Il s'y trouve soit à l'état de silice anhydre ou hydratée, soit à l'état de silicates variés, simples ou complexes, anhydres ou hydratés, dont les métaux constituants sont les métaux alcalins, alcalino-terreux et terreux, ainsi que quelques métaux proprement dits. D'autres minéraux silicatés plus ou moins abondants renferment des métaux divers et quelques métalloïdes.

Le traitement métallurgique des minerais métalliques, la fusion ou la calcination de matières minérales diverses, donnent naissance à des silicates très variés, sur lesquels l'analyse chimique a souvent lieu de s'exercer, tels que les laitiers de hauts-fourneaux, les scories de fer, de cuivre, de plomb et de différents autres métaux, le verre, le cristal, les briques, les produits céramiques, les ciments, etc.

Le silicium existe aussi à l'état de siliciures métalliques dans un certain nombre de produits métallurgiques ; on le connaît notamment à l'état de siliciures de fer et de manganèse dans les fontes.

On a pu isoler le *silicium* à l'état amorphe (Berzélius), graphitoïde (Wœhler) et cristallisé (H. Sainte-Claire Deville).

On connaît un grand nombre de composés de ce corps avec les métalloïdes, notamment :

L'hydrogène silicié gazeux SiH^4, combustible à l'air et même spontanément inflammable sous une pression réduite ou en mélange avec l'hydrogène, et l'hydrogène silicié solide Si^2H^6 (Ogier) ; les chlorures de silicium $SiCl^4$,Si^2Cl^6, $SiHCl^3$ (silicichloroforme) ; les bromures $SiBr^4$, Si^2Br^6, $SiHBr^3$; les iodures SiI^4, Si^2I^6, $SiHI^3$; le fluorure de silicium SiF^4 ; l'acide fluosilicique $H^2SiF^6 = SiF^4.2HF$.

Les combinaisons oxygénées simples sont :

La *Silice* anhydre $Si\,O^2$ (anhydride silicique ou bioxyde de silicium), la silice hydratée à divers degrés $SiO^2 + nH^2O$, et des hydrates correspondant à des degrès inférieurs d'oxydation du silicium. On a nommé *silicone* (Wœhler) un composé insoluble, en lamelles orangées, qui se produit lorsqu'on attaque par l'acide chlorhydrique certains siliciures métalliques, comme celui de calcium. Un acide étendu peut donner des lamelles blanches de *leucone* ou protoxyde de silicium hydraté $Si^2O^3H^2$.

Ces oxydes inférieurs se transforment en silice en présence d'un alcali avec dégagement d'hydrogène.

SILICE ANHYDRE ou ANHYDRIDE SILICIQUE

$$SiO^2 \begin{cases} Si = & 46{,}67 \\ O^2 = & 53{,}33 \end{cases}$$
$$\overline{100{,}00}$$

Dans la nature, la silice anhydre forme deux groupes de minéraux, qui paraissent avoir été formés, les uns à température modérée ou même à température ordinaire, les autres à température très élevée.

Au premier groupe appartiennent : le *quartz*, qui est cristallisé dans le système rhomboédrique ($d = 2{,}65$), et ses variétés fibreuses, la quartzine, la lutécite, la calcédoine, à laquelle se rattachent les silex, les meulières, les jaspes, les bois silicifiés.

Au second se rapportent : la *tridymite*, qui est triclinique, mais presque hexagonale ($d = 2,28$ à $2,33$), ainsi que la cristobalite en octaèdres presque réguliers.

La tridymite est très peu répandue ; elle se rencontre dans les roches volcaniques tertiaires ou quaternaires et dans leurs enclaves, où elle paraît s'être formée aux dépens du quartz porté à une température d'environ 1.000°.

Le quartz, au contraire, est l'un des minéraux les plus abondants de l'écorce terrestre. On le trouve dans les roches éruptives et dans celles qu'elles ont métamorphisées, dans les schistes cristallins, dans les filons, enfin dans les roches sédimentaires les plus diverses.

La silice anhydre se présente aussi dans les analyses, comme produit de la calcination de la silice hydratée provenant de la décomposition des silicates. Elle est amorphe ($d = 2,30$).

Nous ne nous occuperons ici que du *quartz* et de la *silice calcinée*.

Quartz.

Le quartz est infusible au feu de forge, mais fond au chalumeau à oxygène et hydrogène. La matière fondue a une densité moindre, qui descend peu à peu jusqu'à 2,31.

Le quartz non fondu, mais chauffé plus ou moins longtemps à la température de la forge ou du four à porcelaine, atteint une densité voisine de 2,38; il paraît être transformé plus ou moins complètement en tridymite (G. Rose) et se dissout alors assez facilement dans les alcalis. Cette transformation exige un temps variable selon l'état du quartz ; elle se fait assez vite avec le silex et plus facilement avec le quartz bien porphyrisé qu'avec les cristaux ou avec le sable.

Acides. — Le quartz n'est attaqué par aucun acide autre que l'acide fluorhydrique. Celui-ci agit bien à la température ordinaire, et beaucoup plus facilement sur la calcédoine que sur le quartz ; la réaction est la suivante :

$$SiO^2 + 4HF = SiF^4 + 2H^2O.$$

Le fluorure d'ammonium, au rouge sombre, agit comme l'acide fluorhydrique à froid et produit du fluorure de silicium

Bases. — Les alcalis, les carbonates alcalins, les hydrates et les autres bases fortes sont sans action par *voie humide*, même à 100°, sur le quartz en cristaux ou en grains; au contraire, le *quartz bien porphyrisé* et le *silex* au moins *pulvérisé* donnent dans ces conditions un peu de silicates; l'action est toujours très lente, très incomplète, mais n'est pas négligeable dans les analyses : par exemple, si l'on cherchait, par une dissolution chaude et concentrée de potasse, à séparer la *silice* du *quartz* en dissolvant la *silice* seule, le *quartz* ne resterait complètement inattaqué que s'il n'était pas porphyrisé; avec le *silex*, la séparation ne serait jamais très bonne.

Par *voie sèche*, le quartz est facilement transformé en silicates par les alcalis, les carbonates alcalins et ceux des bases fortes fusibles, telles que l'oxyde de plomb. Les oxydes FeO, MnO, CuO, qui forment des silicates fusibles, déterminent la combinaison rapide de l'acide silicique, dès qu'il y a fusion des matières. Mallard a trouvé que la transformation des carbonates alcalins par la silice est limitée, la limite s'élevant avec la température[1].

Il peut même y avoir combinaison sans fusion, par contact intime prolongé au rouge vif; on obtient cette réaction avec la chaux et la baryte en certain excès. La matière reste pulvérulente; mais le quartz est combiné avec les bases infusibles.

Silice calcinée.

Dans les réactions de *voie humide* la silice devenue anhydre par calcination, présente des différences notables avec les diverses variétés naturelles d'anhydride silicique.

Les dissolutions moyennement concentrées de *potasse*, de *soude* et de *carbonates alcalins*, dissolvent lentement la silice, quand on chauffe quelques heures à 50 ou 60°. — On peut ainsi éprouver la pureté de la silice provenant de l'attaque d'un silicate par l'acide chlorhydrique ou azotique; car, si elle est bien pure, elle doit donner une solution limpide. Mais la difficulté des lavages est telle, que la silice retient ordinairement des traces de diverses bases (Fe^2O^3, CaO, MgO); dans

1. *C. R.*, t. LXXV, p. 472.

ce cas, la liqueur reste *louche*, parce que ces bases ou leurs carbonates sont insolubles ; cela n'indique donc pas qu'il y ait grande impureté. Si l'on voit, au contraire, un *résidu* au fond de la fiole, c'est que la silice était réellement impure.

Les *hydrates* de chaux, de baryte et de quelques oxydes métalliques peuvent, même à la température ordinaire, en présence de silice calcinée et d'un peu d'eau, donner naissance à des silicates ; mais l'action est très lente et difficilement complète.

SILICE HYDRATÉE OU ACIDE SILICIQUE

Dans la nature, la silice hydratée forme des minéraux naturels, qui ne sont jamais cristallisés, mais à cassure conchoïdale, à éclat tantôt vitreux, tantôt gras ou résineux. La proportion d'eau peut aller depuis 3 jusqu'à 10 0/0.

Les principales variétés, qui sont tantôt incolores, parfois à reflets irisés, tantôt d'un blanc laiteux, tantôt colorées en jaune, en brun, en rouge ou en noir, sont les différentes *opales*, dont la teneur en eau peut aller de 3 à 1000 et la densité de 2,03 à 2,18 : notamment l'hyalite, l'opale noble, l'opale de feu, l'opale commune, le silex résinite, le cacholong. On peut encore citer : l'hydrophane, le ménilite, le silex nectique, la geysérite, enfin le tripoli, appelé aussi farine fossile ou terre à diatomées, formé par l'accumulation de frustules siliceux provenant d'algues élémentaires.

Dans les laboratoires, on observe la formation de silice hydratée, lorsqu'il y a décomposition des silicates sous l'action des acides. Selon les circonstances, elle peut affecter des états différents :

Celui de *silice gélatineuse*, constituant une gelée volumineuse et transparente ;

Celui de *silice grenue*, en petits flocons blancs, demi-transparents ;

Celui de *dissolution* incolore dans l'eau et les acides, d'où l'on peut retirer, par dialyse, de la *silice colloïdale ;*

Enfin la *silice desséchée* à 100°, mais encore plus ou moins hydratée, poussière blanche provenant de la transformation des variétés précédentes.

Insistons sur ces variétés de silice hydratée et sur les circonstances de leur formation.

La production de la *silice gélatineuse* correspond à l'action d'un acide fort sur un silicate facilement attaquable; si l'attaque est lente, il peut se produire de la silice *grenue*.

Dans les deux cas, une grande partie de l'acide silicique libre est *dissoute* dans l'eau et les acides. Quelquefois, mais rarement, l'attaque ne donne ni gelée, ni flocons; toute la silice reste en dissolution dans la liqueur acide.

Graham a montré que, de la solution obtenue après attaque d'un silicate par l'acide chlorhydrique, on peut au moyen d'un dialyseur séparer, d'un coté de la membrane les substances cristallisables (chlorure et acide chlorhydrique), de l'autre la *silice colloïdale* en dissolution aqueuse coagulable par la chaleur ou par l'addition de chlorure ou de carbonate de sodium.

La dissolution produite par l'action d'un acide sur un silicate facilement attaquable filtre avec une extrême lenteur; elle est *instable;* l'acide silicique se dépose peu à peu, mais très lentement. On réussit à activer le dépôt par l'addition de divers réactifs : hydrogène sulfuré, ammoniaque, carbonate et sulfure d'ammonium.

Lorsque, dans une dissolution contenant de l'acide silicique, on précipite une autre substance, il y a généralement plus ou moins de silice entraînée. Cependant le chlorure d'argent et le sulfate de baryum en entraînent très peu.

Après l'attaque d'un silicate par un acide, si l'on évapore à sec et si l'on chauffe à 100° plusieurs heures, on transforme *tout* l'acide silicique, *dissous*, *gélatineux* ou *grenu*, en *silice hydratée blanche* et pulvérulente, insoluble dans l'eau et les acides. La séparation est plus sûre encore en chauffant vers 105° ou à une température supérieure, mais sous les réserves commandées par les observations suivantes.

La *silice hydratée blanche* se dissout très facilement dans les solutions d'alcalis et de carbonates alcalins. Elle se combine avec les hydrates des bases fortes, surtout à 100°.

Elle décompose les carbonates vers 110°, les azotates et les chlorures, surtout alcalins, au-dessus de 100°. Il se reforme toujours une proportion notable de silicate, lorsque l'azotate est en proportion un peu grande; l'action est moins facile sur les chlorures, mais n'est pas négligeable. C'est un fait important. sur lequel nous aurons à revenir ; car on a souvent à chauffer vers 100° ou 105° pour rendre la silice insoluble, et il se fait toujours ainsi plus ou moins de silicates alcalins.

La même réaction ne se produit pas entre la silice hydratée et les sulfates; la séparation de la silice et des sulfates peut donc être obtenue complète par l'acide sulfurique. On peut évaporer cet acide en excès au-dessous du rouge sombre, sans qu'il y ait décomposition de sulfates.

A une température plus élevée, la silice et le quartz porphyrisé peuvent décomposer presque tous les sels formés par les oxacides; les arséniates et surtout les phosphates résistent à peu près seuls au rouge vif.

Lorsque la silice se trouve dissoute dans une liqueur alcaline, il est assez difficile de la séparer et de la faire déposer. On y arrive avec quelque approximation en ajoutant une certaine quantité de chlorure d'ammonium dissous; mais la silice forme alors un précipité très volumineux, qui se dissout en proportion notable dans l'eau de lavage.

Berzélius a recommandé, notamment pour l'analyse des fluosilicates, l'emploi d'une solution d'oxyde de zinc dans l'ammoniaque, que l'on ajoute à la liqueur alcaline aussi longtemps qu'il se forme un précipité et même avec un petit excès. On évapore juqu'à expulsion de l'ammoniaque et on reprend par l'eau. Il se fait une combinaison insoluble d'acide silicique et d'oxyde de zinc (tandisque le fluorure alcalin reste dissous). On décompose alors le résidu insoluble par l'acide azotique, on évapore à siccité et on humecte de nouveau avec le même acide, puis on reprend par l'eau pour dissoudre le zinc et laisser

la silice seule, qu'on calcine et pèse. Henri Rose[1] a confirmé que cette méthode est bien la meilleure pour séparer la silice de la liqueur alcaline et préférable à la précipitation par le chlorure d'ammonium.

SILICATES

On trouve dans la nature et on produit dans les usines ou au laboratoire un grand nombre de silicates.

La composition de quelques-uns d'entre eux peut être représentée par des formules avec rapports simples entre la quantité d'oxygène des bases et celle de l'acide.

Pour d'autres, au contraire, il n'y a aucun rapport simple, et on pourrait supposer que la silice est capable de se combiner avec des quantités indéterminées de bases; mais, en considérant le grand nombre des silicates de composition définie, et les conditions dans lesquelles les silicates naturels ou artificiels peuvent être formés, on est plutôt conduit à admettre qu'il s'y trouve un mélange de plusieurs silicates définis ou qu'il y a, avec du silicate, de la silice ou des oxydes en excès, non combinés.

On considère comme neutres et on appelle *protosilicates* ceux dont la formule, M^4SiO^4 ou $SiO^2.2M^2O$, indique une égale quantité d'oxygène dans l'acide et dans la base (M, métal alcalin).

En métallurgie, on appelle *bisilicates* ceux dans lesquels le rapport de l'oxygène de l'acide à celui de la base est égal à 2, comme $SiO^2.M^2O$ et *trisilicates* ceux dans lesquels ce rapport devient égal à 3, comme $3SiO^2.2M^2O$.

Examinons successivement l'action de la *chaleur*, celle de l'*eau*, celle des *acides* et celle des *principaux réactifs* sur les silicates simples ou multiples.

Action de la chaleur, fusibilité. — Cette question a été traitée en détail dans le tome I, pages 6 à 634.

Action de l'eau.

1° Silicates simples. — *S. alcalins.* — Les silicates alcalins

1. *Traité d'analyse chimique*, II, p. 889 et 892.

seuls sont solubles, et ils le sont d'autant plus qu'ils contiennent plus d'alcali ; ceux qui ne renferment que 8 à 10 0/0 d'alcali sont à peine solubles. Traités par beaucoup d'eau, ils sont décomposés en partie ; l'excès d'eau dissout l'alcali de la partie décomposée, avec une portion de la silice, tandis qu'une autre portion se dépose à l'état gélatineux. C'est un effet analogue qui a dû se produire dans le phénomène naturel de la kaolinisation des feldspaths.

S. alcalino-terreux. — Les silicates de baryum, de strontium et de calcium ne sont décomposés par l'eau qu'au bout de fort longtemps ; si l'on traite par l'eau un mélange de silicate et de base libre (comme on en produit par la calcination de la silice et d'un carbonate, on peut dissoudre la base libre seule.

S. métalliques. — Les silicates de ce genre sont insolubles et indécomposables.

2° Silicates multiples. — On ne peut pas dissoudre entièrement dans l'eau les silicates multiples renfermant des bases autres que les alcalis.

L'eau décompose, mais très lentement, ceux qui contiennent peu d'alcalis ou une proportion un peu forte de baryte, de strontiane ou de chaux.

Elle est sans action sur les silicates dont tous les oxydes sont insolubles.

Vapeur d'eau. — Surtout à température élevée et sous forte pression, la vapeur attaque énergiquement tous les silicates, simples ou multiples, formés par des alcalis, en séparant l'acide silicique. Elle agit probablement aussi sur les silicates renfermant des terres alcalines.

Ces actions ont quelque importance pour l'explication de phénomènes naturels, mais ne sont pas utilisées pour les analyses à cause de la longue durée de temps qu'elles supposent.

Action des acides.

L'*acide fluorhydrique* décompose *tous* les silicates ; l'attaque se fait à froid. Dans les analyses, on complète toujours l'action de l'acide fluorhydrique par celle de l'acide sulfurique en chauf-

flant au rouge sombre ; on chasse ainsi tout le silicium et on ne conserve que des sulfates.

L'*acide sulfurique* attaque un grand nombre de silicates ; on l'emploie cependant assez rarement, à cause des difficultés que peut créer sa présence.

L'*acide chlorhydrique* agit moins énergiquement.

L'*acide azotique* a encore moins d'action.

On appelle silicates *facilement attaquables*, ceux qui sont entièrement décomposés par l'acide azotique ou au moins par l'acide chlorhydrique. En général, ce sont ceux qui contiennent une faible proportion de silice et une forte proportion de bases.

Les *acides très faibles*, acétique, carbonique, n'agissent que sur les silicates alcalins et alcalino-terreux ; ils agissent très lentement sur ceux qui contiennent assez de silice pour la formule $3SiO^2.2M^2O$ (trisilicates), plus complètement sur ceux répondant à la formule $SiO^2.2M^2O$ (monosilicates). C'est ainsi, par exemple, que les eaux chargées de CO^2 enlèvent peu à peu la chaux au monosilicate Ca^2SiO^4 ou $SiO^2.2CaO$ des mortiers hydrauliques.

Action des alcalis et des carbonates alcalins.

En dissolutions concentrées, il y a attaque partielle et dissolution d'une partie de la silice du silicate ; les bases en général restent indissoutes à l'état d'oxydes ou de carbonates, mélangés à la partie non attaquée du silicate.

L'énergie de ces dissolutions sur les silicates bien porphyrisés est comparable à celle de l'acide azotique étendu ; elle s'exerce plus aisément sur les silicates plus acides.

L'action des alcalis et des carbonates alcalins est beaucoup plus énergique par voie sèche ; nous y reviendrons en parlant de la désagrégation des silicates en vue de l'analyse complète.

Caractères distinctifs de la silice ou combinée.

Au chalumeau, la silice libre peut être chauffée très fortement sans qu'il y ait fusion, ni agglomération, ni changement d'aspect.

Chauffée avec le *carbonate de sodium* au bout du fil de pla-

tine, elle donne lieu à un dégagement de gaz carbonique, qui forme une sorte d'écume, et la perle devient ensuite bien limpide à chaud.

Avec le *borax*, l'incorporation de la silice dans la perle ne se fait que lentement et à la condition qu'il y ait relativement peu de silice et beaucoup de borax.

Avec le *sel de phosphore*, il n'y a pas dissolution de la silice ; elle reste sous forme d'une petite masse en suspension dans la perle fondue et transparente. Ce réactif est le seul qui caractérise bien la silice dans les silicates ; les bases sont dissoutes dans la perle de sel de phosphore, tandis que la silice reste en suspension sous forme de poudre ou de squelette, gardant la forme des petits morceaux de silicate.

La silice est, d'autre part, insoluble dans tous les acides, à l'exception de l'acide fluorhydrique, et également insoluble dans le bisulfate de potassium ; mais elle se dissout dans les solutions d'alcalis ou de carbonates alcalins avec l'aide de la chaleur.

D'autre part, elle disparaît complètement, lorsqu'on la traite dans une capsule de platine par l'acide fluorhydrique ou par le fluorure d'ammonium et l'acide sulfurique. Il se dégage alors, sous l'action de la chaleur, du fluorure de silicium fumant à l'air, et donnant, en présence de l'eau, un dépôt de silice gélatineuse (Voir p. 337).

ANALYSE DES SILICATES

Les silicates naturels ou artificiels présentent la plus grande variété de composition. Non seulement la nature et la proportion des bases sont différentes ; mais il faut tenir compte de ce qu'il existe des silicates anhydres et des silicates hydratés. En outre, quelques-uns contiennent des substances diverses, sulfates, phosphates, chlorures, fluorures, etc. Nous nous occuperons de ceux-ci en dernier lieu, après avoir fait connaître les méthodes générales d'analyse des silicates, et nous indiquerons plus loin comment on fait la recherche spéciale de

petites quantités d'acide titanique ou d'acide vanadique dans les silicates qui peuvent en contenir, comme un certain nombre d'argiles.

L'analyse d'un silicate comporte en général deux opérations distinctes, et souvent trois.

1° **Détermination de l'eau.** — Elle se fait en prenant le poids exact dans un creuset taré, puis chauffant à des températures croissantes. On renouvelle la pesée de temps à autre jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de variation.

Si la vapeur dégagée est acide (HCl ou HF), on doit mêler préalablement la matière en poudre avec 5 à 6 parties de litharge récemment calcinée en poudre fine. Deville et Fouqué ont constaté qu'on pouvait ainsi chasser l'eau sans aucun dégagement de composés fluorés, à température assez basse.

S'il y a, avec l'eau, des composés susceptibles de varier de poids par oxydation ou par réduction, on chauffe la matière dans un courant d'air sec, qui passe ensuite dans un tube à chlorure de calcium pesé. L'augmentation de poids du tube donne le poids de l'eau.

2° **Détermination de la silice et des bases.** — On opère de façon différente suivant le degré de résistance des silicates à l'action des acides. Quelques-uns sont assez facilement attaquables pour que l'on puisse employer directement l'acide azotique ou l'acide chlorhydrique dans les conditions ordinaires; d'autres doivent être attaqués à température plus élevée, soit par l'acide sulfurique, soit par les acides sous pression, soit par les bisulfates. Ceux qui résistent aux acides peuvent être désagrégés par fusion avec des réactifs alcalins, alcalino-terreux ou avec des oxydes métalliques, et l'attaque peut ensuite se faire au moyen des acides. Tantôt on fait le dosage de la silice et celui des bases à la suite d'une seule attaque; tantôt il faut deux opérations distinctes, soit parce que l'on introduit, pour la désagrégation, des réactifs contenant certains oxydes de même nature que ceux que l'on veut doser, soit parce que les procédés de désagrégation employés ne permettent pas le dosage ultérieur de la silice.

Nous passerons en revue les différentes méthodes d'attaque

directe et ensuite celles qui comportent une désagrégation préalable, soit en vue du dosage de la silice, soit en vue du dosage des bases.

I. — Méthodes d'attaque directe.

Pour les silicates facilement attaquables, on se sert de l'acide azotique ou de l'acide chlorhydrique.

Le silicate en poudre fine, exactement pesé, est placé dans une capsule de porcelaine (ou quelquefois de platine, lorsque l'on est assuré qu'il ne peut pas y avoir formation de chlore libre) et traité par l'acide en chauffant jusqu'à décomposition complète; on évapore ensuite à sec et on chauffe le résidu desséché à 100° ou un peu au-dessus de 100° pendant assez longtemps pour que la silice devienne insoluble dans les acides; puis on reprend par le même acide étendu d'eau, de manière à dissoudre tous les oxydes ou chlorures, et on lave le résidu insoluble avec soin, par décantation et sur le filtre; enfin on sèche, on calcine et on pèse la silice entièrement déshydratée.

Entrons maintenant dans quelques détails sur les précautions à prendre en employant l'un ou l'autre des acides.

Emploi de l'acide azotique.

L'attaque du silicate donne naissance à de la silice libre, dont une partie est dissoute dans le liquide acide, tandis que le reste (presque toujours la plus grande partie) se sépare en gelée ou en grumeaux; ceux-ci sont, en général, plus abondants lorsque l'acide est plus faible et l'attaque plus lente.

L'évaporation et la dessiccation peuvent donner lieu à des projections, et cela d'autant plus que l'on chauffe plus rapidement et que la vapeur tend à se dégager plus vite de la gelée de silice. Il faut donc chauffer très lentement et agiter très fréquemment pendant plusieurs heures avec une baguette de verre.

La silice qui se sépare en grumeaux ne produit pas de projections. On doit donc chercher à l'obtenir sous cette forme, et,

pour cela, attaquer par l'acide aussi étendu que possible. Cela a d'ailleurs encore plus d'importance avec l'acide chlorhydrique qu'avec l'acide azotique.

Pour rendre la silice bien insoluble dans l'eau et les acides, il faudrait chauffer à 100° ou au-dessus et pendant longtemps, mais on ne le peut pas toujours ; à cette température, la silice peut décomposer partiellement les azotates alcalins et un peu ceux des bases fortes; on s'exposerait donc à reformer des silicates, et, lorsqu'ensuite on reprend par l'acide azotique, on risquerait de laisser en solution une partie de la silice.

En outre, pendant la dessiccation à 100°, les azotates d'aluminium, fer, manganèse, chrome commencent à se décomposer; quand on reprend par l'acide, on dissout assez difficilement les peroxydes; ceux qui sont colorés, comme Fe^2O^3, MnO^2, permettent de reconnaître aisément si la dissolution est complète; mais il y a incertitude pour Al^2O^3, et on risque de lui avoir enlevé sa solubilité dans l'acide azotique étendu.

Pour éviter ces difficultés, on évite de porter la température à 100°, et l'on se tient entre 96° et 98° ; il faut donc opérer sur un bain-marie ou dans une étuve bien réglée.

Supposons que l'opération ait réussi jusqu'à la dissolution des oxydes ; il faut laver la silice par décantation à l'eau chaude deux fois, puis achever sur un filtre ; le lavage n'offre pas de difficulté spéciale. Ensuite on sèche lentement le filtre avec la silice, on sépare celle-ci, on brûle le filtre à basse température en capsule de platine ou de porcelaine sous le moufle ; on retire la capsule, on laisse refroidir, on ajoute la silice, et on avance peu à peu sous le moufle. On chauffe au rouge pendant quelques minutes. Ces précautions sont indispensables pour n'avoir pas de pertes notables de silice entraînée par la vapeur d'eau provenant de la silice hydratée ou par les gaz fournis par la combustion du papier.

S'il y a un poids de silice un peu important, il faut laisser refroidir dans l'air sec, sous une cloche contenant de la chaux anhydre ou de l'acide sulfurique concentré, afin que la silice, très hygrométrique, n'absorbe pas une proportion notable

d'humidité. On pèse sous une cage, dont l'air est desséché par la chaux caustique ou le chlorure de calcium.

On peut vérifier la pureté de la silice, en traitant par une dissolution étendue de potasse, chauffée à 50° ou 60°, ou par une dissolution moyennement concentrée de carbonate de sodium. Eggertz conseille, pour $0^{gr},10$ de silice, environ 6 centimètres cubes de dissolution saturée de carbonate alcalin avec 12 centimètres cubes d'eau.

Il doit y avoir dissolution complète, et la liqueur doit être claire ou seulement un peu louche, comme nous l'avons déjà dit. La silice serait impure, si, après douze heures d'action de la liqueur alcaline, il restait un dépôt insoluble. — Il ne faudrait pas employer une dissolution concentrée de potasse, parce qu'elle pourrait dissoudre l'alumine et même du silicate inattaqué.

Un bon contrôle de la pureté de la silice, après que l'on a effectué la calcination dans une capsule de platine, consiste à la reprendre par un mélange d'acides fluorhydrique et sulfurique purs. Une ou deux évaporations suivies de calcination ne doivent laisser aucun résidu sensible à la balance.

Emploi de l'acide chlorhydrique.

On se sert d'acide étendu, de manière à rendre l'attaque assez lente pour que la silice se sépare autant que possible en grumeaux; les projections sont encore bien plus à craindre avec cet acide qu'avec l'acide azotique pendant la dessiccation; il faut souvent chauffer très lentement et remuer avec la baguette de verre pendant toute la fin de l'opération.

Les chlorures alcalins cristallisent; il faut, pour éviter une décrépitation, écraser le résidu avec une forte baguette de verre, le porter à 100° et l'y maintenir vingt-quatre heures; on laisse refroidir et on traite par l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau; on fait digérer à une douce chaleur, puis on filtre, lave la silice, sèche, calcine et pèse avec les précautions indiquées ci-dessus.

Une difficulté spéciale à cette opération résulte de la vola-

tilité des chlorures; pendant l'évaporation à sec, il faut craindre la perte, par entraînement, d'un peu de silice et d'une proportion appréciable des divers chlorures (surtout de métaux alcalins et de métaux proprement dits); on diminue ou même on évite complètement cette perte en évaporant *très lentement*.

On n'a pas autant de difficulté qu'avec l'acide azotique à redissoudre les sels desséchés à 100° et à rendre la silice insoluble; on a aussi moins à craindre la réaction de la silice sur les chlorures que sur les azotates vers 100°.

Néanmoins on préfère souvent l'emploi de l'acide azotique, lorsqu'il attaque complètement les silicates, soit pour mieux éviter les pertes par volatilisation, soit pour la suite des opérations, qui se font souvent mieux en l'absence d'acide chlorhydrique.

Il est d'ailleurs indispensable de se servir d'acide azotique, lorsque le silicate contient des oxydes dont les chlorures ne se dessèchent pas à 100° (comme celui de zinc)[1].

Cas d'un mélange de silicates attaquables et difficilement attaquables.

Un semblable mélange se présente assez fréquemment dans les roches; les phonolites, les basaltes, les météorites,... en offrent des exemples.

On prend une quantité déterminée des silicates en poudre fine, qu'on a séchés à 100° et pesés, et on détermine la proportion d'eau dégagée par calcination.

On traite un poids connu des silicates bien porphyrisés, séchés à 100°, par l'*acide chlorhydrique* de concentration moyenne, on chauffe longtemps au bain-marie; puis, quand l'acide est évaporé, on humecte du même acide, on lave avec de l'eau chaude et on filtre ; ou bien on se sert d'*acide chlorhydrique* étendu (à 13 0/0 environ d'acide gazeux $d = 1,065$), et on laisse en digestion pendant plusieurs jours à une douce

1. Un certain nombre d'argiles et de kaolins s'attaquent, après légère calcination, d'une façon complète par l'acide chlorhydrique, mais non par l'acide azotique.

chaleur; puis on étend d'eau et on filtre. (Le choix de la méthode d'attaque dépend de la nature des silicates attaquables qu'on veut séparer les uns des autres.)

La dissolution filtrée renferme un peu de silice provenant des silicates attaquables et les diverses bases provenant de ces silicates; on évapore à sec et on reprend par l'acide, pour doser d'une part la silice restée insoluble, et de l'autre les bases dans la dissolution.

La partie insoluble contient les silicates peu attaquables et en même temps une partie de la silice des silicates attaquables. On enlève et dose celle-ci, en mettant le précipité encore humide, parfaitement lavé à l'acide chlorhydrique étendu, détaché au moyen de la pissette et au besoin additionné des cendres du filtre, en digestion dans une solution saturée de carbonate de sodium pur, étendue de 2 volumes d'eau, qu'on fait chauffer presque à l'ébullition; après quelques heures, on étend d'eau ; on lave à l'eau chaude légèrement chlorhydrique, on fait passer sur un filtre pesé sec. On a le poids du silicate difficilement attaquable et, par différence, celui du silicate attaquable.

La solution alcaline est traitée par l'acide chlorhydrique, puis évaporée à sec. Le résidu, repris par l'acide chlorhydrique étendu et chaud, donne la silice passée en solution dans le carbonate alcalin.

Le silicate difficilement attaquable, bien lavé, séché à 100° et pesé, est calciné; on peut ainsi avoir avec approximation la proportion d'eau afférente au silicate difficilement attaquable et, par différence, celle du silicate attaquable.

On continue l'analyse des deux silicates séparément.

Emploi de l'acide sulfurique.

Cet acide n'est employé que pour les silicates peu attaquables par l'acide azotique ou l'acide chlorhydrique. On l'évite le plus possible, parce que sa présence apporte quelques difficultés au dosage des bases, surtout avec les métaux alcalino-terreux.

Le silicate est pulvérisé ou porphyrisé, selon son degré de résistance. Il est parfois utile de le calciner faiblement pour faciliter l'attaque ; c'est le cas pour les argiles et les kaolins, que l'acide sulfurique attaque ensuite complètement.

On traite dans une capsule de platine par l'acide étendu, et on laisse agir plusieurs heures à température modérée, en remuant souvent. L'acide sulfurique concentré agirait d'abord plus énergiquement, mais son action serait arrêtée par le dépôt des sulfates formés. Quand l'action paraît ne plus faire de progrès vers 100°, on chauffe lentement jusqu'au rouge sombre, de manière à chasser très doucement l'eau et une partie de l'acide sulfurique.

L'évaporation doit être faite avec les plus grandes précautions, pour éviter un entraînement ou des projections. L'opération est de celles qu'il faut surveiller avec soin.

La matière desséchée, contenant la silice déshydratée, des sulfates et des oxydes, est reprise par l'acide chlorhydrique chaud et concentré; après quelques minutes de contact, on étend d'eau chaude et on laisse macérer un quart d'heure à une douce chaleur en remuant fréquemment, pour redissoudre les oxydes.

On lave longtemps à l'eau bouillante pour dissoudre tous les sulfates. La silice est pulvérulente, facile à laver; on la sèche, calcine et pèse avec les précautions déjà indiquées.

Il faut vérifier sa pureté, car elle peut être mélangée de sulfates insolubles ou peu solubles. Pour cela, on la fait chauffer pendant vingt-quatre heures à température voisine de l'ébullition, dans une dissolution concentrée de carbonate de sodium qui dissout la silice et transforme les sulfates en carbonates insolubles; on s'aperçoit donc de la présence des sulfates à la formation d'un dépôt blanc; on le lave à l'eau bouillante, on traite par l'acide azotique étendu et on ajoute à la liqueur un peu d'acide sulfurique ; on évapore à sec, calcine et pèse les sulfates. On peut ainsi corriger avec assez d'exactitude le poids trouvé pour la silice. Il est plus simple encore de volatiser la silice

par de l'acide fluorhydrique et de l'acide sulfurique, et de prendre le poids du résidu pour le retrancher de celui de la silice.

Emploi des acides chlorhydrique ou sulfurique sous pression. Un certain nombre de silicates résistent à l'action de ces acides en vase ouvert et sont, au contraire, bien décomposés quand l'attaque a lieu dans un tube fermé vers 200 ou 210°.

Mitscherlich a appliqué ce mode d'attaque pour déterminer la proportion de fer à l'état de protoxyde dans des minéraux et des roches, les autres méthodes ne permettant pas de le conserver à son état d'oxydation primitif.

Le silicate en poudre extrêmement fine est introduit dans un tube en verre fort, fermé à une extrémité et étiré à l'autre, avec de l'acide chlorhydrique à 25 pour cent ou de l'acide sulfurique étendu d'un tiers de son poids d'eau. On ferme à la lampe l'extrémité étirée et on introduit le tube dans le canon en fer d'un bain métallique, qu'on chauffe entre 200 et 210°. On laisse ensuite refroidir; on ouvre le tube, dont on verse le contenu dans une capsule (ou dans un verre à fond plat), pour faire volumétriquement le dosage de FeO.

La même méthode peut être appliquée dans bien des cas; car beaucoup de silicates, inattaquables à la pression ordinaire, sont entièrement attaqués à 150 ou 160° par les acides en tubes scellés, s'ils ont été bien porphyrisés, sans qu'il y ait action sensible sur le verre.

Emploi du bisulfate d'ammonium ou de potassium. — Pour certains minéraux, qui ne peuvent pas être attaqués par les acides, il peut y avoir intérêt à ne pas chauffer avec des bases, mais à attaquer directement par un bisulfate, de manière à pouvoir doser séparément le *quartz* et la *silice* des silicates

On place la matière (1 partie) parfaitement porphyrisée dans un grand creuset de platine avec 5 à 6 parties de *bisulfate d'ammonium* et quelques gouttes d'acide sulfurique, on chauffe lentement et on maintient quelque temps vers le *rouge sombre;*

l'avantage du bisulfate est de permettre de faire agir l'acide sulfurique à une température voisine du rouge sombre, plus haute qu'on ne pourrait le faire avec l'acide libre. On arrête un peu avant que les fumées blanches d'acide sulfurique aient disparu; on laisse refroidir et on traite par l'eau, qui désagrège la matière. On a en dissolution des sulfates divers, quelquefois de l'acide titanique, et, comme résidu, du quartz, la silice des silicates et plus ou moins du minéral inattaqué. On renouvelle l'attaque jusqu'à ce que le résidu lavé, devenu incolore, ne contienne plus que du quartz et de la silice.

On sèche, calcine et pèse P.

On dissout la silice dans une liqueur alcaline un peu étendue, qui laisse le quartz, on calcine et pèse p.

P — p est le poids de la silice des silicates.

On ne doit pas compter sur une très grande exactitude, parce qu'on ne peut éviter quelques pertes de silice par projection et surtout par entraînement avec les vapeurs sulfuriques.

L'emploi du *bisulfate de potassium* peut être nécessaire, lorsque celui d'ammonium n'attaque pas complètement le minéral (minéraux du titane et du tantale). On chauffe alors au *rouge vif* et de la manière indiquée ci-dessus; puis, lorsqu'il n'y a plus d'acide sulfurique en excès, on plonge dans l'eau et on traite comme un silicate devenu attaquable aux acides. En effet, le quartz et la silice sont également combinés aux alcalis et forment des silicates. On ne peut donc pas les séparer, et on doit les doser ensemble. Le dosage est peu exact à cause des pertes par projection ou entraînement. Il faut aussi remarquer que la silice peut être mêlée d'acide titanique ou tantalique, rendu également insoluble; on en peut tenir compte en volatilisant SiO^2 par HF et H^2SO^4, et pesant le résidu.

Emploi du sulfate de calcium pour la désagrégation de substances insolubles dans les acides.

Cette méthode avait été employée depuis longtemps par Charles Friedel pour l'analyse du corindon; elle a été utilisée

par Georges Friedel pour le fer chromé et par Emilio Damour[1] pour l'attaque de différents minéraux du titane (rutile, fer titané), dont l'attaque par les méthodes ordinaires, et en particulier par le bisulfate de potassium, est extrêmement longue et difficile. La désagrégation est, au contraire, assez rapide par le sulfate de calcium, à la condition de porter le mélange à une température suffisamment élevée pour fondre le sulfate de calcium et obtenir un verre bien homogène. Le chalumeau Schlœsing ou le fourneau Forquignon permet d'obtenir ce résultat et, par suite, de mener à bien l'opération.

On prend $0^{gr},3$ ou $0^{gr},4$ de la matière finement porphyrisée ; on mêle dans un petit creuset de platine avec 4 ou 5 fois autant de gypse en poudre. Le mélange est chauffé, au moyen de l'appareil Forquignon par exemple, pendant trois quarts d'heure ou une heure, à la plus haute température possible. Après refroidissement, on détache du creuset de platine le verre qui s'est produit. On écrase au mortier d'agate et on traite par l'acide sulfurique, s'il s'agit des minéraux titanifères.

Dans le cas du fer chromé, on ajoute dans le creuset même, après la première fusion, assez de carbonate de sodium pour tout dissoudre et un peu de nitre, puis on chauffe doucement d'abord et progressivement jusqu'à fusion tranquille ; après refroidissement, on reprend par l'eau chaude, qui dissout tout le chrome avec le manganèse et la silice à l'état de sels alcalins.

II. — Désagrégation suivie d'attaque par les acides.

Ce sont les méthodes de ce genre qui sont le plus fréquemment employées pour l'analyse des silicates qui résistent à l'action des acides ordinaires. Elles reposent sur la transformation des silicates inattaquables en silicates beaucoup plus basiques et facilement attaquables par les acides, obtenus en fondant les premiers avec des substances basiques.

On peut employer à cet effet, suivant les cas :

1. *B. de la Soc. Chim.*, 1894, p. 106.

Soit un carbonate ou un hydrate alcalin, soit un carbonate ou un hydrate alcalino-terreux, soit un oxyde, un carbonate ou un azotate de plomb ou de bismuth.

Lorsqu'on veut doser la silice et les bases autres que les alcalis, on se sert le plus ordinairement de carbonates alcalins, ou dans quelques cas particuliers de potasse ou de soude caustique.

Pour doser la silice et les alcalis, on emploie souvent le carbonate de calcium et plus rarement la chaux ou l'hydrate de baryum.

Pour effectuer dans la même opération le dosage de la silice, des alcalis et des autres bases, on a quelquefois recours aux composés oxydés du plomb, au sous-nitrate de bismuth, ou bien au carbonate de calcium en quantité exactement pesée.

Emploi des carbonates alcalins.

On se sert de carbonates de sodium ou, de préférence, d'un mélange en parties proportionnelles aux poids moléculaires de carbonate de sodium et de carbonate de potassium, qui fond à température plus basse que chacun d'eux.

On réduit d'abord le silicate en poudre très fine par porphyrisation. On peut employer à cet effet le tas d'acier, si le silicate est très dur ; mais il est alors prudent de laisser digérer la poudre avec de l'acide azotique un peu étendu pour dissoudre les parcelles d'acier qui ont pu être détachées ; on lave, on sèche et on pèse.

Pour 1 gramme de silicate, on prend 5 ou 6 grammes de carbonate pur et sec ; on introduit le mélange dans un creuset de platine assez grand pour n'être rempli qu'à moitié ; on achève de mêler avec la spatule de platine et on place dans le moufle, dont on élève peu à peu la température. On peut aussi se servir de la lampe à gaz avec ou sans courant d'air ou encore d'un four de calcination, en plaçant le creuset de platine dans un creuset de terre, avec magnésie interposée entre les creusets.

On maintient assez longtemps au rouge sombre pour pro-

duire la décomposition du carbonate par la silice de la matière et laisser dégager l'anhydride carbonique de la masse poreuse avant la fusion ; puis, on porte au rouge vif, qu'on entretient pendant un quart d'heure ; de temps en temps on retire un peu le creuset pour remuer avec une spatule de platine. Pour pouvoir aisément détacher la masse fondue du creuset, on laisse la spatule de platine engagée dans la matière en fusion tranquille. On enlève le creuset du moufle et on le plonge aussitôt, jusque vers la moitié de sa hauteur, dans de l'eau froide, qu'on a versée d'avance dans une capsule de porcelaine un peu grande, ou bien on le pose sur un bloc de fer poli.

Dès que la matière est solidifiée, on peut, en s'aidant au besoin de la spatule, qui est restée engagée dans la masse solide, retirer celle-ci du creuset. On la place dans une capsule de porcelaine de 250 à 300 centimètres cubes, puis on lave l'intérieur du creuset avec de l'eau bouillante, que l'on verse ensuite sur la matière solide. La capsule étant recouverte d'un entonnoir renversé, pour empêcher toute projection de gouttelettes, on complète le lavage intérieur du creuset par de l'acide chlorhydrique étendu d'eau chaude, en détachant soigneusement avec une baguette de verre toute partie restée adhérente, et on fait passer le tout dans la capsule de porcelaine, en se servant pour cela d'un tube à entonnoir passant par la douille de l'entonnoir renversé.

On verse peu à peu dans la capsule de porcelaine et de la même manière de l'acide chlorhydrique, qui produit une effervescence vive, résultant de la décomposition des carbonates ; la matière se désagrège lentement. Il se fait à la surface de la masse solide une sorte d'enduit de silice gélatineuse, enduit très adhérent, qu'il faut souvent détacher avec une baguette de verre.

On reconnaît que l'attaque est terminée, à ce qu'on ne sent plus de fragments résistants sous la baguette ou le pilon. Il ne doit pas non plus rester de poudre dure, grinçant entre le pilon ou la baguette de verre et le fond de la capsule, si l'attaque a été complète ; sans quoi il faudrait recommencer, en porphy-

risant mieux le silicate, prolongeant davantage la fusion et remuant la poudre dans le bain fondu avec la spatule de platine.

L'attaque étant bien complète, on retire la spatule, qu'on lave à l'eau chaude par un jet de la pissette au-dessus de la capsule, et on continue comme dans le cas des silicates attaquables.

Le liquide acide est évaporé à sec, on maintient quelques heures entre 100 et 110°, on reprend par l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau, on lave bien à l'eau chaude par décantation sur le filtre, on sèche et calcine la silice avec les précautions déjà indiquées.

Ce mode d'attaque ne peut être utilisé pour le dosage des alcalis; mais il sert au dosage des autres bases en même temps qu'à celui de la silice. On précipite, par ébullition avec l'ammoniaque, l'alumine et l'hydrate ferrique, et ensuite la chaux par l'oxalate d'ammonium et la magnésie par le phosphate de sodium.

Emploi de la potasse ou de la soude caustique.

Certains silicates ou plutôt des mélanges de silicates et d'autres composés, qui résistent à l'action des carbonates alcalins, peuvent être désagrégés entièrement par fusion avec les alcalis caustiques et reprise par l'eau.

Pour 1 partie de matière, on emploie 3 parties de potasse pure, excès suffisant pour que la fusion et la dissolution ultérieure se fassent rapidement.

On se sert d'un *creuset d'argent* (le platine ne résistant pas aux alcalis caustiques), et on opère sous le moufle ou sur la lampe à gaz. On fond d'abord la potasse et on chauffe peu à peu jusqu'au rouge sombre, de manière à chasser toute l'eau en excès, pour n'avoir plus à craindre les projections.

On laisse refroidir et, sur la potasse solidifiée, on ajoute le silicate porphyrisé ; on chauffe de nouveau très progressivement, de manière à dépasser un peu le rouge sombre, tout en restant en deçà du point de fusion de l'argent. Il faut y apporter quelque soin ; mais, à la vue, on apprécie assez bien le degré

de chaleur qu'il ne faut pas dépasser dans le moufle. On retire de temps en temps le creuset pour remuer avec la spatule d'argent. L'opération dure vingt minutes, au maximum.

On laisse refroidir, puis on plonge dans l'eau contenue dans une capsule de porcelaine (il faut bien se garder de laisser arriver l'eau en contact avec la potasse encore chaude, car il y aurait explosion et danger pour l'opérateur). La matière se désagrège et se dissout partiellement en peu de temps, à cause de l'excès d'alcali ; on lave le creuset et on le retire.

Dans certaines analyses, on a avantage à séparer la solution aqueuse de la partie indissoute ; mais, pour le dosage spécial de la silice, cela n'a pas d'intérêt. On acidifie alors peu à peu et fortement par l'acide chlorhydrique ; la silice se sépare en gelée volumineuse. On évapore lentement et en remuant toujours, pour éviter les projections ; avant d'achever la dessiccation, on broie à l'aide d'un agitateur les cristaux de chlorure de potassium afin d'éviter qu'ils décrépitent ; puis on porte pendant quelques heures à la température de 100°, on reprend par l'eau et l'acide chlorhydrique, et on achève le dosage de la silice. Malgré les inconvénients de l'emploi de l'acide chlorhydrique, qui cause facilement des pertes par entraînement, projection et décrépitation, on le préfère ici à celui de l'acide azotique, à cause de la facile réaction de la silice sur un grand excès d'azotates alcalins vers 100°.

On ne peut pas employer un creuset de platine, qui serait très facilement attaqué par les alcalis caustiques ; mais le vase d'argent n'est pas inaltérable ; il est au contraire sensiblement oxydé par l'air au rouge. Il se fait une proportion notable d'oxyde d'argent, qui se détache quand on reprend par l'eau et qui, par l'action de l'acide chlorhydrique, se transforme en chlorure d'argent. Lorsqu'on évapore à sec et reprend par l'acide chlorhydrique étendu, le chlorure d'argent n'est pas entièrement redissous ; il faut donc en tenir compte dans le dosage de la silice.

On reconnaît la présence du chlorure d'argent à la couleur violacée ou grise que prend la silice sous l'action de la lumière

diffuse pendant le lavage et la dessiccation. Si cette coloration indique seulement des *traces*, on les néglige comme venant seulement en compensation de pertes inévitables ; dans le cas contraire, et si les matières et le filtre sont encore humides, on lave avec de l'eau de chlore, puis avec de l'eau, enfin avec de l'ammoniaque pour dissoudre le chlorure d'argent ; on termine par de l'eau, on sèche, on calcine et on pèse la silice purifiée. Si l'on ne constate la coloration que sur les matières desséchées, on les sépare du filtre devenu trop fragile, et on les traite comme il vient d'être dit, dans une nouvelle capsule et un second filtre, ce qui risque d'augmenter un peu les pertes. Le procédé donne toujours un dosage faible pour la silice. On ne l'emploie que pour un petit nombre de minéraux.

Emploi du carbonate de calcium pur.

A. Procédé H. Deville. — Le procédé donné par H. Sainte-Claire Deville[1], sous le nom de méthode de la voie moyenne, mais qu'il est préférable de désigner par le nom de son auteur, est fondé sur l'emploi d'une quantité de chaux strictement nécessaire pour former un silicate multiple fusible, contenant environ 40 ou 45 pour cent de silice. On y arrive en prenant, dans un grand nombre de cas, un poids de carbonate de calcium pur égal à la moitié environ de celui du silicate à analyser ; on devra d'ailleurs faire varier la proportion suivant la composition présumée du silicate. Opérant sur 1 gramme de matière à analyser, il ne faudra que $0^{gr},30$ à $0^{gr},40$ de carbonate de calcium pour du pyroxène ou une matière analogue ; $0^{gr},55$ pour du feldspath orthose ; $0^{gr},75$ à $0^{gr},80$ pour des silicates d'aluminium (disthène, andalousite, etc.) ou pour l'alumine pure (corindon), enfin $1^{gr},10$ à $1^{gr},20$ pour la silice à peu près pure. Dans le doute, on pourra forcer un peu la dose de calcaire, mais dans une proportion très modérée.

On se sert, pour opérer la fusion du mélange, d'un très petit creuset de platine, pesant 5 à 6 grammes seulement, qui peut suffire jusqu'à 2 ou 3 grammes de silicate et que l'on peut

1. *An. de Ch. et de Ph.*, 1853, t. XXXVIII, p. 32 et seq.

chauffer, plus aisément qu'un creuset de plus grande taille, à la température très élevée nécessaire pour la fusion complète. On peut se servir à cet effet de la lampe de Deville, du four de Schlœsing ou du chalumeau Leclère-Forquignon. Celui-ci est le plus communément employé à raison de la simplicité de son emploi, quand on a le gaz et une soufflerie.

On pèse le creuset d'abord seul, et une seconde fois après y avoir introduit le silicate en poudre fine, pour connaître le poids exact de la matière sur laquelle on va opérer (de 1 à 2 grammes en général, 3 grammes au plus).

On chauffe progressivement sur la lampe Bunsen, pour volatiliser l'eau facile à dégager de certaines matières, puis on laisse refroidir et on pèse de nouveau ; on recommence jusqu'à ce que le poids soit devenu constant. On répète l'opération sur la lampe d'émailleur et ensuite dans l'appareil destiné à la fusion, parce que certains silicates hydratés, comme le talc, ne cèdent la totalité de l'eau contenue qu'au rouge blanc. On a finalement, par différence, le poids de l'eau dégagée et l'on tient note des circonstances observées, soit pour le départ de l'eau, soit pour le changement de couleur et de consistance du silicate seul. Ces observations peuvent d'ailleurs se faire sur une partie de silicate autre que celle qui servira à la suite de l'analyse, s'il n'y a pas intérêt à ménager la matière.

On ajoute dans le creuset la quantité de carbonate de calcium pur que l'on a jugé nécessaire, on mélange aussi intimement que possible les deux poudres au moyen de la spatule de platine ; on retire la spatule, après l'avoir fait passer jusqu'à une faible profondeur entre la matière et le creuset, de manière à les isoler, et après en avoir fait tomber toute la poussière par quelques petits coups donnés sur le bord du creuset. On chauffe doucement, vers 200 ou 300°, pour chasser l'humidité que la poudre peut avoir prise pendant la manipulation, et on pèse de nouveau. On a donc, par différence, exactement le poids de carbonate de calcium. On pose alors le creuset dans l'appareil Leclère-Forquignon, on place le couvercle et on

chauffe, d'abord assez doucement pendant un quart d'heure environ pour dégager l'acide carbonique, puis fortement pendant un temps suffisant pour obtenir un verre bien fondu. Une dizaine de minutes suffisent en général.

Après refroidissement, on pèse de nouveau ; la perte de poids, depuis la pesée précédente, doit correspondre exactement à l'acide carbonique du carbonate de calcium, c'est-à-dire aux 44/100 du poids de carbonate sec, qui a été introduit.

On détache le verre aussi bien que possible, en pressant un peu sur le creuset, qui se déforme légèrement. On le broie grossièrement dans un mortier d'agate, qu'on recouvre d'une peau ou d'un papier pour éviter les pertes ; mais, comme il peut s'en produire malgré les précautions prises, on pèse de nouveau et, comme on a lieu de supposer que le verre bien fondu était homogène, on pourra continuer l'analyse sur la poudre recueillie, sauf à multiplier tous les nombres par un coefficient égal au rapport des deux poids trouvés pour le verre fondu et pour le verre pulvérisé. La dernière pesée peut se faire dans la capsule de platine tarée, dont on se servira pour l'attaque.

On verse sur la matière un peu d'eau, puis de l'acide azotique pur, et on remue avec une baguette de verre, pour faciliter l'attaque et empêcher que la silice se prenne en gelée au fond de la capsule. On chauffe doucement sur un bain de sable, jusqu'à ce que l'attaque soit complète et qu'on n'aperçoive plus au fond du liquide que de la silice en gelée ou en grumeaux, sans aucun grain dur criant sous la spatule.

On évapore à sec et on chauffe graduellement, sur le bain de sable, jusqu'à une température de 200° à 250°, en recouvrant la capsule d'une lame de platine formant couvercle. Cette température doit être maintenue aussi longtemps qu'il se dégage tant soit peu de vapeurs azotiques, rendues sensibles par l'approche d'une baguette trempée dans l'ammoniaque. On pourrait même, sans inconvénient, selon H. Deville, dépasser un peu ce terme et laisser produire un peu de vapeurs nitreuses. Dès que les vapeurs azotiques ont cessé de se pro-

duire, on est assuré que les azotates d'aluminium et de fer sont décomposés, avec celui de manganèse et une partie de celui de magnésium. Il reste donc des hydrates d'alumine et de sesquioxyde de fer, des azotates alcalins et de calcium (de baryum et de strontium, s'il y en a), avec azotate de magnésium et magnésie caustique. On humecte la matière avec de l'azotate d'ammonium en solution concentrée et on chauffe ; il y a dégagement de vapeurs ammoniacales plus ou moins sensibles, en rapport avec la quantité de magnésie caustique, qui s'est formée et qui est ramenée à l'état d'azotate aux dépens de l'azotate d'ammonium. On ajoute un peu d'eau et on laisse digérer à une douce chaleur.

S'il n'y a eu qu'un très faible dégagement d'odeur ammoniacale, on peut craindre que la décomposition par la chaleur n'ait pas été complète ; il est bon alors de s'assurer qu'il ne reste plus de sels solubles d'aluminium ou de fer, en versant un peu d'eau dans la capsule, agitant et introduisant une goutte d'ammoniaque, qui ne doit produire aucun trouble, tout en restant sensible à l'odorat. La calcination a alors été suffisante.

L'alumine et le peroxyde de fer (avec le bioxyde de manganèse, s'il y avait du manganèse dans la matière) sont sous la forme d'une poudre grenue, poreuse, mais dense, qui se trouve mêlée avec la silice et qui la colore en brun ou en noir. A plusieurs reprises, on fait digérer avec de l'eau à l'ébullition, et on lave de manière à enlever tous les sels solubles, c'est-à-dire les nitrates alcalins et alcalino-terreux et l'azotate d'ammonium. Il peut y avoir aussi quelques traces d'azotate de manganèse, dans le cas où un peu de bioxyde aurait été réduit par une petite quantité de matière organique.

Il reste dans la capsule et sur le filtre, où l'on a fait passer les eaux de lavage, la totalité de la silice avec l'alumine, l'oxyde de fer et le bioxyde de manganèse.

On traite ce résidu par l'acide nitrique, qui dissout l'alumine et l'oxyde de fer ; on fait passer sur le même filtre.

La silice reste blanche si elle est seule, colorée en noir s'il y

a du bioxyde de manganèse ; celui-ci peut être séparé, soit par l'acide chlorhydrique un peu concentré, soit par l'acide sulfurique et un peu d'acide oxalonitrique, mélange se détruisant à la fin de l'évaporation, soit par l'acide azotique avec un peu d'eau oxygénée.

La silice restée pure dans la capsule, est calcinée et pesée; la matière passée sur le filtre est soumise à la même purification, puis calcinée à part à son tour et réunie à la première partie. On a donc le dosage de la silice totale.

On achève sur les trois liqueurs : 1° le dosage du manganèse ; 2° celui de l'alumine et du fer; 3° celui des alcalis toujours un peu faible par suite de volatilisation pendant l'attaque), de la chaux totale, provenant soit du silicate à analyser, soit du carbonate de calcium employé comme réactif, et de la magnésie. Du poids total de chaux, il faudra retrancher celui correspondant au carbonate pur, qui a été mêlé au silicate, pour avoir le dosage de la chaux primitivement contenu dans celui-ci.

Le *carbonate de calcium* employé pour la transformation des silicates doit être absolument pur, non seulement pour ne pas introduire d'éléments étrangers, mais aussi pour que la quantité de chaux ajoutée puisse être calculée exactement d'après le poids du carbonate de calcium. H. Deville a conseillé de le préparer en dissolvant du marbre blanc dans l'acide nitrique, amenant à sec et calcinant dans une capsule de platine, jusqu'à ce qu'on ait décomposé un peu d'azotate de calcium et formé de la chaux caustique à la surface, reprenant par l'eau distillée et faisant bouillir quelque temps. La chaux caustique détermine la précipitation des éléments étrangers, magnésie, alumine, oxyde de fer, oxyde de manganèse, phosphates. On filtre et on verse la solution froide dans du carbonate d'ammonium concentré et en excès. On décante et on lave longtemps à l'eau chaude sur un entonnoir dont le fond est occupé par une mèche de coton, puis on sèche et on chauffe vers 200° pour avoir du carbonate de calcium pur. Il importe de bien laver, pour ne pas laisser d'azotate d'ammonium, qui

pendant la dessiccation ou le commencement de la calcination, produirait de l'azotate de calcium ; car la perte de poids éprouvée pendant la fusion avec le silicate ne correspondrait plus exactement aux 44/100 du poids de la matière introduite comme carbonate de calcium.

B. Procédé Rivot. — Le *carbonate de calcium* peut être employé d'une autre façon, dans le but spécial de faire le dosage des alcalis et non celui des terres alcalines et des terres. C'est la méthode enseignée par Rivot (*Traité de Docimasie*, t. I, p. 562).

On prend du carbonate de calcium, tel que du marbre blanc pilé (ne contenant pas d'alcali, ou dont l'analyse a été faite avec soin une fois pour toutes), en quantité trop grande pour qu'il puisse y avoir fusion ou même agglomération notable, et on en fait avec le silicate un mélange extrêmement intime, parce que l'action chimique ne doit se produire que par contact et qu'il faut par conséquent arriver à mettre chaque grain de silicate en présence d'un excès de chaux ; pour cela, il importe qu'il y ait porphyrisation très avancée et mélange très intime. On réalise ces conditions en employant, pour 1 partie de silicate porphyrisé, 3 ou 4 parties de carbonate de calcium porphyrisé et triturant longtemps ensemble dans le mortier d'agate, ou bien en mêlant le silicate porphyrisé à la poudre de carbonate et porphyrisant le mélange. Une proportion plus grande de carbonate serait nécessaire si le mélange était moins complet.

On verse ensuite le mélange dans un creuset de platine et on chauffe au rouge très vif pendant trois quarts d'heure ou une heure, soit au moufle, soit au four de calcination (en plaçant alors le creuset de platine à l'intérieur d'un creuset de terre, l'intervalle étant garni de magnésie calcinée pour protéger le platine et pousser plus loin la température).

Bien que le mélange ne soit pas chauffé aussi fort que dans le procédé par fusion de Sainte-Claire Deville, on peut craindre que les alcalis, déplacés de leur combinaison avec la silice,

subissent des pertes au moins comparables à celles qui se produisent dans le premier cas.

Après refroidissement, on retire le creuset de platine et on fait tomber dans une capsule les matières qui sont encore pulvérulentes ou un peu agrégées. Dans le cas où elles seraient agrégées, il serait bon de les pulvériser. On traite la poudre par l'*acide azotique étendu* (de préférence à l'acide chlorhydrique, qui formerait du chlorure de calcium difficile à bien dessécher à 100°); il se sépare de la silice en *grumeaux*. Quand l'attaque paraît complète, on évapore à sec, on maintient quelques heures au bain-marie, vers 98°; puis on reprend par l'acide azotique en chauffant légèrement et remuant avec la spatule, de manière à redissoudre toutes les bases; on ajoute de l'eau bouillante, on décante à plusieurs reprises et on dose la silice avec les précautions accoutumées. Si elle restait colorée après le lavage par du bioxyde de manganèse, on dissoudrait celui-ci par quelques gouttes d'eau oxygénée ajoutées à l'acide azotique étendu.

Dans ce procédé, on peut remplacer le carbonate de calcium par de la chaux vive, dont on emploie 1 partie et demie à 2 parties pour 1 partie de silicate.

Emploi de la baryte.

L'emploi de la baryte pour la désagrégation des silicates difficilement attaquables aux acides a été adopté dans quelques laboratoires, spécialement en vue du dosage des alcalis.

On prend, pour 1 partie de silicate parfaitement porphyrisé, 4 à 5 parties d'hydrate de baryte calciné, provenant de 8 à 10 parties d'hydrate de baryte cristallisé. On fond cet hydrate, soit dans un creuset de platine, qu'il attaque toujours un peu, soit dans un creuset d'argent, sans dépasser la température nécessaire pour la fusion. On laisse refroidir, on verse pardessus la poudre de silicate porphyrisé et on chauffe à un rouge modéré (petite flamme du bec Bunsen); il se fait un liquide d'abord assez fluide, qui s'épaissit ensuite par le fait de l'attaque du silicate. On s'arrête à ce moment.

On laisse refroidir entièrement et on reprend par l'eau jusqu'à dissoudre presque toute la baryte; puis on filtre pour séparer la partie insoluble.

On traite la solution par un courant prolongé d'anhydride carbonique pour séparer la baryte qui forme un dépôt très volumineux de carbonate; par ébullition on sépare toute la baryte ainsi que la chaux et la magnésie.

On ajoute quelques gouttes d'ammoniaque et de carbonate d'ammonium afin de s'assurer qu'il ne se fait plus aucun précipité; on évapore à sec et on pèse les carbonates alcalins, ou bien on transforme en chlorures au moyen de quelques gouttes d'acide chlorhydrique et, après évaporation, on pèse les chlorures alcalins.

On procède ensuite au dosage des alcalis séparément.

Emploi d'un composé oxydé du plomb.

Cette méthode et la suivante méritent d'être recommandées, lorsqu'on a peu de matière pour l'analyse et que l'on ne veut faire qu'une seule opération pour doser la silice, les alcalis et les autres bases. L'emploi d'oxydes, dont le métal réduit déterminerait la détérioration grave du creuset de platine, exige des précautions particulières; il faut opérer dans une atmosphère constamment oxydante; si le silicate renferme des matières organiques ou charbonneuses, comme cela se présente dans beaucoup d'argiles, il est essentiel de les faire entièrement disparaître par un grillage préalable au contact de l'air.

La fusion avec des composés oxydés du plomb, dont Rivot a depuis longtemps signalé les avantages et les dangers[1], a été de nouveau recommandée par Gaston Bong[2] et vient d'être l'objet d'une étude attentive de A. Leclère[3], dont nous ferons ci-après connaître le procédé nouveau, caractérisé principalement par l'emploi de l'azotate basique de plomb et par celui de l'acide formique.

1. *Traité de Docimasie*, t, I, p. 548, (1861).
2. *Bull. Soc. chim. Paris*, t. 29, p. 50 (1878).
3. *Comptes Rendus* (20 novembre 1897, 6 juillet 1903), et communication verbale.

On a proposé l'emploi de la litharge, du carbonate de plomb, du minium, du nitrate de plomb. Il importe, surtout avec les deux premiers, de s'assurer que le réactif ne contient aucun grain métallique, qui pourrait dans la fusion arriver au contact du platine et le percer.

Il faut aussi être sûr de l'absence d'impuretés qui pourraient altérer les résultats ; or la mode de préparation industrielle de la litharge et du minium donne lieu de craindre, et l'expérience confirme, que ces oxydes renferment souvent un peu de silice. On peut les préparer purs en calcinant l'azotate de plomb ; mais la décomposition de ce sel, ne se produisant qu'après sa fusion, donne naissance à des projections de matière qui gênent cette opération.

A. Leclère conseille de préparer le réactif sous la forme d'un nitrate basique de plomb très divisé et pur, en partant de l'azotate de plomb, qu'on chauffe préalablement à 200° pendant quelques heures, afin de rendre insolubles l'oxyde de fer et l'alumine dans le cas où le sel en contiendrait ; la chaux, s'il y en a, est éliminée dans l'opération suivante. 40 grammes d'azotate de plomb sont dissous dans 500 centimètres cubes d'eau ; on filtre et on mélange au liquide, à froid, 500 centimètres cubes d'eau contenant 10 centimètres cubes d'ammoniaque pure ; il se fait un précipité de nitrate basique de plomb, qu'on recueille et qu'on soumet à la dessiccation. C'est le réactif à employer.

Le silicate est porphyrisé et calciné, s'il y a lieu, pour enlever toute trace de matière réductrice. On en prend 1 gramme, qu'on mêle intimement avec 6 grammes environ d'azotate basique de plomb. Le mélange est versé dans une capsule de platine et porté au rouge sombre pendant une heure au moins, dans un moufle ouvert chauffé au coke, ou dans un moufle à gaz du système Perrot, de manière à être complètement à l'abri des gaz du foyer. Si cette condition est rigoureusement réalisée, le platine n'est nullement altéré par la fusion avec l'oxyde de plomb.

On refroidit brusquement la capsule en la retirant du moufle

et la posant aussitôt sur un bloc de fonte recouvert d'une petite couche d'eau. On la couvre pendant le refroidissement, pour éviter toute perte par décrépitation. Il se produit un fendillement de l'émail plombeux, qui permet ensuite de détacher de la capsule la plus grande partie de la masse. On enlève les parties restées adhérentes, en versant dans la capsule quelques centimètres cubes d'acide formique pur à 20° B., recouvrant d'un verre de montre et laissant agir pendant douze heures environ.

Les fragments du silicate plombeux sont porphyrisés successivement dans un mortier d'agate placé lui-même au fond d'un grand mortier en porcelaine pour éviter les pertes par projection. La poudre est introduite dans un ballon de verre d'un litre, mouillée par quelques centimètres cubes d'eau, puis traitée par 20 centimètres cubes d'acide formique à 20° Baumé et 250 à 300 centimètres cubes d'eau chaude, de manière que le liquide renferme environ 5 pour cent d'acide formique pur CH^2O^2 à l'état libre. On chauffe le ballon au bain-marie, on y ajoute le contenu de la capsule de platine (liquide et dépôt) et on maintient la température au voisinage de 100° pendant deux jours.

Il y a dissolution de toutes les bases, tandis que l'acide silicique (et l'acide titanique, s'il y en a) sont entièrement précipités à l'état grenu, sans avoir passé par l'état gélatineux. Ils peuvent donc être facilement séparés par filtration, et seront après lavage calcinés et pesés.

On fera, s'il y a lieu, la séparation de ces acides (SiO^2, TiO^2) en volatilisant le premier par l'acide fluorhydrique et l'acide sulfurique, et on pourra en même temps s'assurer s'il n'était pas resté quelque trace de plomb, dont on pourrait aisément tenir compte, puisqu'il resterait à l'état de sulfate.

La dissolution acide, contenant les formiates des bases et de l'oxyde de plomb ajouté, est neutralisée très exactement par l'ammoniaque ajoutée avec précaution, en essayant le liquide à l'aide d'un papier de tournesol bleu et s'arrêtant lorsqu'il cesse d'être rougi, sans qu'un papier rouge soit ramené au bleu.

On porte de nouveau le liquide a une température très voisine de l'ébullition, ce qui détermine la précipitation complète de l'oxyde de fer et de l'alumine à l'état de sels basiques. Il n'y a aucun entraînement des protoxydes, si ce n'est de l'oxyde de plomb employé en grand excès pour rendre le silicate attaquable.

Le précipité est blanc, s'il n'y a que de l'alumine; il est coloré plus ou moins fortement en noir, s'il y a du fer en quantité notable. On le redissout par un peu d'acide azotique dilué, on précipite le plomb par quelques gouttes d'acide sulfurique et, après l'avoir éliminé, en évapore l'acide azotique et on fait le dosage des deux sesquioxydes (Al^2O^3,Fe^2O^3).

Pour compléter l'analyse du silicate, il reste à doser les protoxydes, qui sont restés en dissolution avec de l'oxyde de plomb dans la solution des formiates neutralisés par l'ammoniaque. Après concentration, on ajoute de l'oxalate d'ammonium, qui précipite l'oxyde de plomb et la chaux.

L'évaporation à sec de la liqueur et la calcination modérée du résidu, faites à deux reprises, fournissent des carbonates. Celui de magnésium reste seul insoluble, lorsqu'on reprend par un peu d'eau; les carbonates alcalins dissous sont séparés entre eux suivant l'une des méthodes qui seront exposées dans la suite de cet ouvrage.

Emploi du sous-azotate de bismuth.

Le procédé de désagrégation des silicates au moyen de l'oxyde ou plutôt du sous-nitrate de bismuth a été recommandé par Walter Hempel[1] et employé par Eug. Prost[2] et par nous-même[3] à la suite d'essais très favorables.

Le sous-nitrate peut être facilement obtenu pur, en partant du métal, ou du moins exempt de toute impureté nuisible. Si l'on veut se servir d'un produit du commerce, il sera bon de s'assurer sur un échantillon qu'il ne contient ni silice, ni chaux,

1. *Zeitschr. f. analyt. chemie*, XX, p. 496 (1881).
2. *Revue universelle de Liège* (1883).
3. Cours professé à l'École des mines.

ni acide phosphorique. Sa décomposition par la chaleur se fait tranquillement sans fusion préalable et sans projection.

Il est bon d'employer un assez grand excès de fondant, pour que le produit soit très basique et facilement attaquable par l'acide chlorhydrique. On réussit bien avec un mélange de 1 gramme de silicate à analyser et, selon sa nature, 10 à 15 grammes de sous-nitrate de bismuth, qu'on fond ensemble dans une capsule de platine à fond plat.

On chauffe dans le moufle, en atmosphère bien oxydante, doucement d'abord, tant qu'il se dégage des vapeurs rutilantes, puis plus fortement, jusqu'à obtenir la fusion tranquille, qu'on maintient pendant dix minutes en remuant de temps en temps avec la spatule de platine ; on la laisse engagée dans le bain liquide, pour faciliter l'extraction.

On retire la capsule en la prenant avec la pince à bouts demi-circulaires, et on la pose aussitôt sur une plaque de fonte froide et recouverte d'eau, afin de produire un refroidissement brusque, qui favorise l'introduction de l'acide et l'attaque du silicate basique.

On verse dans la capsule de l'acide chlorhydrique concentré et on chauffe doucement au bain de sable. L'attaque se fait assez vite, surtout si l'on a soin de renouveler de temps en temps l'acide, en versant celui qui s'est chargé de chlorures métalliques dans une capsule de porcelaine un peu grande. Lorsqu'on y a fait passer toute la matière de la capsule de platine, on évapore à siccité sur le bain de sable, on laisse quelque temps vers 120° pour rendre la silice insoluble, puis on reprend par l'acide chlorhydrique dilué et on reçoit la silice sur un filtre sans cendres. On la lave très bien, à chaud, avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique et avec de l'eau pure, le filtre étant placé au-dessus d'une assez grande fiole. On sèche et on achève de doser la silice.

S'il y a de l'acide titanique, il reste avec la silice et doit en être séparé au moyen de l'acide fluorhydrique.

On sature partiellement la liqueur par l'ammoniaque, on

agite la fiole pour faire disparaître, au moins en partie, le précipité blanc qui a pu se produire, puis on ajoute une grande quantité d'eau distillée, pour précipiter le bismuth à l'état d'oxychlorure. Après dépôt, on décante sur un grand filtre, on lave à l'eau pure le précipité dans la fiole et sur le filtre[1].

La liqueur, encore nettement acide et très étendue est soumise à un courant d'hydrogène sulfuré, pour éliminer ce qui restait du bismuth en le précipitant à l'état de sulfure. On le sépare sur un filtre[1].

En achevant de saturer sans excès par l'ammoniaque et ajoutant du sulfhydrate, on détermine la précipitation de l'alumine et du sulfure de fer (ainsi que du manganèse, si le silicate en contenait).

La dissolution filtrée étant très étendue et exempte de carbonate, la chaux, la magnésie, les alcalis n'éprouvent aucun entraînement appréciable et peuvent être déterminés par les procédés ordinaires de l'analyse.

Les essais faits par W. Hempel, comparativement avec cette méthode et avec celle de l'acide fluorhydrique, ont montré qu'il n'y avait pas de volatilisation sensible des alcalis, pendant la fusion avec l'oxyde de bismuth.

Décomposition des silicates par l'acide fluorhydrique ou par le fluorure d'ammonium.

Ces deux réactifs peuvent être employés pour l'analyse des silicates, non pas dans le but de doser l'acide silicique, qu'ils font disparaître, mais en vue du dosage des bases et principalement des alcalis.

L'*acide fluorhydrique*, qui se prépare au laboratoire au moyen du spath-fluor ou de la cryolithe et de l'acide sulfurique, peut aussi être pris dans le commerce, la présence d'un peu de silicium étant ici sans inconvénient ; mais on doit vérifier s'il est

1. L'oxychlorure et le sulfure de bismuth, recueillis sur des filtres et desséchés, peuvent être fondus dans un creuset avec de la soude et du charbon, de manière à récupérer le métal. On le dissout par l'acide azotique en faible excès, on le précipite par l'eau et on obtient ainsi du sous-nitrate, qui pourra être employé à d'autres opérations, ce qui diminue beaucoup la dépense de réactif (W. Hempel).

exempt d'alcalis. Par évaporation dans une capsule de platine, il ne doit laisser aucun résidu fixe. On le conserve dans des flacons en gutta-percha ou en argent.

On place le silicate bien porphyrisé dans une capsule de platine, après l'avoir séché à 100° et souvent même calciné ; car la calcination semble faciliter l'attaque de beaucoup de minéraux par l'acide fluorhydrique. On y verse la dissolution d'acide médiocrement concentrée ; pour n'avoir pas une action trop vive, il convient de ne pas employer l'acide fumant. On chauffe légèrement et on remue avec un fil de platine ou une spatule tenue au bout d'une longue pince, en opérant sous une cheminée à tirage énergique. Puis on verse, presque goutte à goutte, de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau en suffisante quantité pour transformer tout en sulfates. En chauffant progressivement, on dégage successivement le fluorure de silicium, et l'acide fluorhydrique, puis l'excès d'acide sulfurique.

Après refroidissement, on imprègne d'acide chlorhydrique et au bout d'une heure on traite par l'eau chaude qui, en général, dissout toute la matière. S'il n'y a ni baryum, ni strontium, ni plomb, et qu'il reste une partie insoluble, on doit l'attribuer à une attaque incomplète ; il faut alors sécher et traiter le résidu de même une seconde fois. On a finalement une dissolution chlorhydrique renfermant les sulfates des bases à doser.

Cette méthode a été donnée par Berzélius. On la modifie quelquefois un peu en se servant d'un mélange d'acides fluorhydrique et chlorhydrique. D'après Mitscherlich, on peut dissoudre en quelques minutes 1 gramme de feldspath porphyrisé, au moyen d'un mélange bouillant de 3 1/2 centimètres cubes d'acide fluorhydrique, 7 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 25 0/0 et 40 centimètres cubes d'eau. On verse alors peu à peu 40 centimètres cubes d'acide sulfurique et on chasse par évaporation tout l'acide fluorhydrique.

Brunner a indiqué un mode d'attaque par l'acide fluorhydrique gazeux, qui est assez souvent employé, consistant à étaler la poudre fine de silicate dans une capsule de platine à fond plat, à l'humecter d'acide sulfurique étendu et à placer la capsule

sur un trépied en platine ou en plomb dans une boîte en plomb, où l'on a mis d'avance un mélange pâteux de fluorure de calcium en poudre et d'acide sulfurique concentré. La boîte est aussitôt recouverte d'un couvercle de plomb et laissée six à huit jours dans une étuve; ou bien on la chauffe doucement au moyen d'une lampe à alcool, en ne fermant pas hermétiquement le couvercle et remuant de temps à autre avec l'aide d'une spatule tenue au bout d'une longue pince. L'acide fluorhydrique dégagé dans la boîte attaque le silicate humide. On achève, en ajoutant de l'acide sulfurique presque goutte à goutte, évaporant jusqu'à disparition des vapeurs sulfuriques, puis reprenant par un peu d'acide chlorhydrique et d'eau.

Fluorure d'ammonium. — Ce réactif se trouve dans le commerce ; on peut aussi le préparer pur, en neutralisant par un excès d'ammoniaque l'acide fluorhydrique le plus pur du commerce. L'addition d'un peu de carbonate et de sulfure d'ammonium détermine la précipitation de la chaux et de l'oxyde de plomb qui pouvaient exister. On décante, puis on évapore jusqu'à sec, en ajoutant de temps en temps un peu de carbonate d'ammonium dissous ou en poudre et écrasant les grumeaux, de façon à dessécher complètement. Le sel est souvent un peu acide et renferme du fluorhydrate de fluorure $AzH^4F.HF$. — Ce réactif décompose avec grande énergie les silicates, et son emploi est plus facile que celui de l'acide fluorhydrique, qui est corrosif et dangereux. Il faut s'assurer qu'il n'abandonne aucun résidu fixe par évaporation.

Le silicate en poudre impalpable est mélangé avec 7 fois au moins son poids de fluorure d'ammonium, dans un creuset de platine. On humecte d'un peu d'eau; on chauffe avec précaution le bord du creuset incliné sur son support, jusqu'à dessiccation complète, puis lentement jusqu'au-dessus du rouge sombre ; on évite de porter au rouge vif pour ne pas former de fluorure d'aluminium qui ne serait décomposé que difficilement par l'acide sulfurique concentré. Quand il ne se dégage plus de vapeurs, on traite le mélange restant (fluo-

rures et fluosilicates métalliques avec reste de AzH^4F) par un petit excès d'acide sulfurique concentré, et on chauffe avec précaution pour chasser l'excès de cet acide; on reprend enfin par de l'acide chlorhydrique et de l'eau, et on chauffe; en l'absence de plomb et de métaux alcalino-terreux il ne doit y avoir aucun résidu ou celui-ci doit facilement disparaître par une seconde opération semblable.

On peut aussi n'employer que 3 à 5 parties de fluorure pour une partie de silicate porphyrisé, mêlés ensemble, humecter aussitôt d'acide sulfurique concentré et chauffer au bain-marie; quand il n'y a plus de vapeurs, on ajoute encore de l'acide sulfurique et on chasse l'excès d'acide avec le reste des vapeurs fluorées.

Pour opérer la recherche des alcalis, après expulsion de l'acide sulfurique en excès et reprise du résidu par l'acide chlorhydrique étendu, on filtre la liqueur contenant les sulfates solubles; on précipite l'acide sulfurique par l'acétate de baryum et on retient sur un filtre le sulfate de baryum. On évapore les acétates et on calcine faiblement dans une capsule de platine pour transformer en carbonates insolubles l'excès de baryte et la magnésie. On reprend par l'eau chaude qui ne dissout que les carbonates alcalins.

Pour quelques minéraux très résistants, ne contenant pas d'alcalis (le zircon, l'émeraude), on emploie quelquefois le *fluorhydrate de fluorure de potassium*, ou le *fluorure de sodium* avec le *bisulfate de potassium;* on chauffe doucement jusqu'à fusion tranquille, puis on dissout le résidu dans l'acide chlorhydrique; on ajoute de l'eau et on continue de même.

Dans le cas de silicates très résistants, on facilite l'attaque en calcinant à haute température et projetant immédiatement dans l'eau froide, puis séchant et porphyrisant. Les minéraux, qui ont été ainsi *étonnés*, se laissent plus aisément porphyriser et attaquer.

DÉTERMINATION DES ALCALIS DANS LES SILICATES PAR CALCINATION AVEC DU CARBONATE DE CALCIUM ET DU SEL AMMONIAC

Le procédé de *Lawrence Smith*[1], qui abrège la recherche des alcalis dans les silicates, est fondé sur leur transformation en chlorures par l'action simultanée du carbonate de calcium et du chlorure d'ammonium au rouge.

Pour la calcination, on ne doit pas employer les creusets de platine ordinaires chauffés comme pour la fusion des silicates ; l'expérience a montré qu'ils donnaient lieu à une perte. L. Smith recommande, comme le meilleur appareil, un creuset dont la forme et des dimensions sont indiquées ci-après :

Le creuset de platine (*fig.* 80) est allongé, légèrement conique,

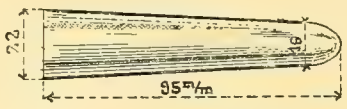

Fig. 80.

à fond arrondi. Sa longueur est de 95 millimètres environ, son diamètre à l'ouverture de 22 millimètres et au fond de 16 millimètres. Le poids du creuset est de 35 à 40 grammes.

Il est disposé avec une faible inclinaison (1/5 environ) dans une petite cheminée en tôle portée par une plaque de fer plus épaisse, qu'on fixe à la hauteur voulue sur un support en fer (*fig.* 81). La cheminée a 10 centimètres de haut, 9 centimètres de longueur et 4 centimètres de largeur à la base, 3 centimètres en haut.

Elle est placée au-dessus d'un brûleur à gaz de Bunsen, qui permet de régler bien la chaleur. Le silicate est porphyrisé dans le mortier d'agate ; on en prend 1/2 gramme à 1 gramme, et on le mélange très intimement dans un large mortier d'agate ou de porcelaine vernie avec un poids égal de sel ammoniac en poudre. Puis on y ajoute 8 parties de carbonate de calcium pur, en trois ou quatre portions, en mélangeant bien après chaque

1. *American Journal of science and Art* (Journal de Silliman), 1871, I, p. 269.

addition. Ce réactif pur est préparé par précipitation, comme dans la méthode de H. Deville.

On fait ensuite passer toute la poudre sur un papier glacé et de là dans le creuset ; on la réunit au fond par de petites secousses, et on met le creuset en place, l'ouverture étant de 2 centimètres environ plus élevée que le fond.

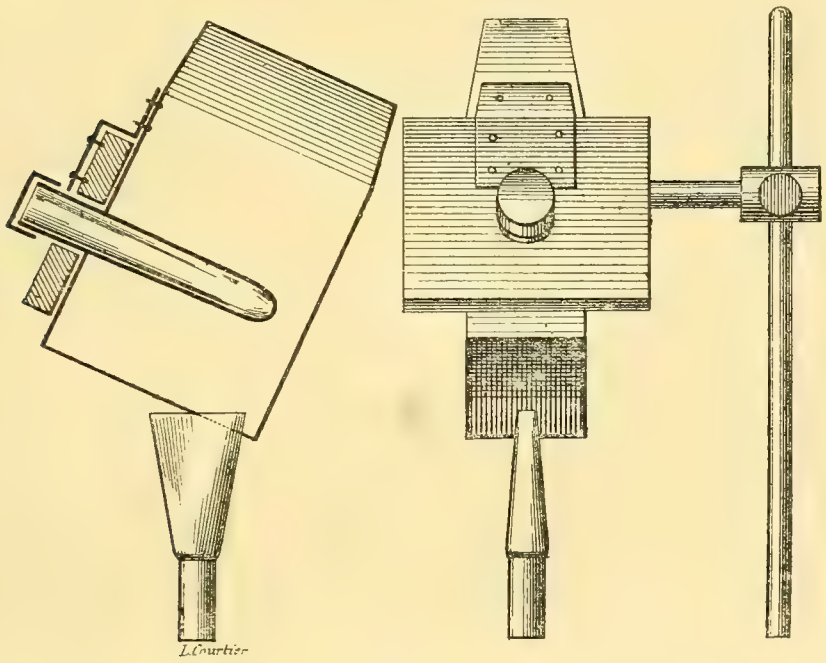

Fig. 81.

Au moyen du brûleur de Bunsen, on chauffe d'abord juste au-dessus du mélange, puis graduellement la partie inférieure ; au bout de cinq minutes, le sel ammoniac est complètement volatilisé ou décomposé. On élève alors la température jusqu'au rouge, qu'on maintient de quarante à soixante minutes. Il ne faut pas chauffer trop fort.

On laisse refroidir le creuset ; on y trouve la poudre à peine agrégée, on la détache aisément avec une baguette de verre ou une aiguille mousse et on la fait tomber dans une capsule de porcelaine d'environ 150 centimètres cubes de capacité. On y ajoute de l'eau distillée (60 à 80 centimètres cubes) et bientôt la masse s'amollit et s'émiette. En même temps on met de l'eau dans le creuset, pour enlever les parcelles restées adhé-

rentes, et d'autre part on lave le couvercle du creuset et on ajoute les eaux de lavage au contenu de la capsule.

On laisse la digestion se continuer six ou huit heures.

Si la matière ne se détache pas bien du platine, il ne faut pas forcer, de peur de détériorer le creuset, mais on le remplit d'eau aux deux tiers, on le chauffe vers 100° et on le couche dans la capsule; la chaux se désagrège et on achève le lavage du creuset et du couvercle.

Dans ce traitement par l'eau, l'excès de chaux passe à l'état d'hydrate; une autre partie peut être combinée à la silice et aux autres éléments du silicate, une troisième partie est à l'état de chlorure; tous les alcalis sont transformés en chlorures.

On sépare sur un filtre la partie insoluble et on lave bien, ce qui exige 200 à 300 centimètres cubes d'eau. On n'a plus à s'occuper que de la dissolution, contenant les chlorures alcalins, le chlorure de calcium et de l'hydrate de chaux; on y ajoute du carbonate d'ammonium (1 gramme et demi environ) en dissolution, pour précipiter la chaux; on chauffe modérément et on ajoute un peu d'ammoniaque et deux ou trois gouttes d'oxalate d'ammonium pour décomposer le bicarbonate de calcium, qui a pu se produire; on fait passer sur un petit filtre et on lave. On s'assure par l'addition de quelques gouttes d'oxalate d'ammonium qu'il ne reste plus de chaux.

Enfin la dissolution contenant les chlorures alcalins et les sels ammoniacaux est évaporée doucement (par portions successivement ajoutées) dans une capsule de platine tarée. On va jusqu'à sec, puis on couvre la capsule pour empêcher toute perte par décrépitation, et on chauffe graduellement pour chasser le peu de sel ammoniac restant; on termine un peu au-dessous du rouge en ôtant le couvercle. On couvre de nouveau la capsule, on la laisse refroidir et on la porte aussitôt sur la balance. On obtient ainsi le poids des *chlorures alcalins* seuls.

Il faut peser rapidement, surtout s'il y a du chlorure de lithium, à cause de la très facile déliquescence de ce sel.

Il ne reste plus qu'à faire la séparation et le dosage spécial de chacun des alcalis.

L'opération ainsi conduite est simple et rapide. Elle peut être terminée jusqu'à la pesée des chlorures alcalins en quelques heures, si l'on presse la digestion dans l'eau et les lavages. Les minéralogistes peuvent l'employer pour reconnaître avec certitude un silicate connu d'après la proportion des alcalis qu'il renferme; pour un silicate inconnu, c'est un premier pas dans son analyse.

L. Smith a porté son attention sur les pertes d'alcalis qui pouvaient résulter de l'attaque incomplète du silicate et surtout de la volatilisation des chlorures alcalins; c'est ce qui l'a conduit à donner au creuset une forme très allongée et à n'en chauffer qu'une partie, en protégeant l'autre contre le feu. Il a vérifié qu'il n'y avait pas de pertes sensibles.

Cette méthode convient également bien pour la recherche des alcalis dans les silicates renfermant des fluorures, borates et phosphates.

ANALYSE DE SILICATES RENFERMANT D'AUTRES COMPOSÉS

Il existe des silicates naturels et d'autres produits par l'industrie, qui contiennent des chlorures, des sulfates ou des sulfures,des phosphates ou des phosphures, des fluorures et quelquefois des borates.

Nous allons voir dans ces cas particuliers comment peuvent se faire les dosages de la silice et des éléments anormaux que nous venons d'énumérer, tout en laissant de côté la recherche des bases.

Silicates contenant du chlore (Sodalite, etc.).

Si le silicate est hydraté, on détermine l'*eau* par calcination au creuset de platine, après mélange intime avec un poids connu de litharge sèche pour empêcher les pertes de chlore par volatilisation.

Les dosages de la *silice* et du *chlore* ne présentent de diffi-

cultés que si l'on possède trop peu de matière pour opérer sur deux prises d'essais distinctes et qu'il faille réunir tous les dosages en une seule opération.

1° *Silicate facilement attaquable par l'acide azotique.* — On attaque le poids que l'on peut consacrer à l'analyse (1/4 ou 1/2 gramme) par l'acide azotique étendu et à température ordinaire, afin d'éviter toute perte de chlore ; on filtre et on ajoute une dissolution d'azotate d'argent qui précipite AgCl. On vérifie, après avoir pesé, s'il n'y a pas eu de silice entraînée, en dissolvant par l'ammoniaque et, dans le cas d'un résidu, reprécipitant par l'acide azotique pour peser AgCl.

Le résidu de l'attaque est remis, avec les cendres des deux filtres dans la dissolution azotique; on évapore à sec, laisse quelque temps à 100°, reprend par l'acide azotique, et dose la *silice* restée insoluble.

Pour rechercher les bases, on commence par précipiter l'argent en excès par de l'acide chlorhydrique étendu, ajouté goutte à goutte, et l'on continue l'analyse comme dans le cas général.

2° *Silicate difficilement attaquable par l'acide azotique.* — Il faut deux opérations ayant pour but : l'une le dosage du *chlore* et des oxydes ; l'autre, celui de la *silice* et des alcalis.

A. On fond avec 4 à 5 parties de carbonate de sodium très intimement mélangé afin d'éviter toute perte de chlore ; on réalise bien cette condition en mettant le silicate porphyrisé en suspension dans une solution concentrée de carbonate alcalin, puis évaporant à sec. Le mélange desséché est fondu, puis repris à l'ébullition par l'eau, qui dissout le chlorure de sodium formé, plus ou moins de silicate et d'aluminate alcalin et l'excès de carbonate de sodium.

On acidifie par l'acide azotique très étendu et on laisse reposer plusieurs jours pour faire déposer la silice gélatineuse, on décante sur un filtre, on lave soigneusement et on ajoute de l'azotate d'argent pour précipiter le chlorure. Le chlorure d'argent obtenu sera purifié par dissolution dans l'ammonia-

que et nouvelle précipitation à l'aide d'acide azotique. La partie restée insoluble, après reprise par l'eau de la masse provenant de la fusion, est utilisée pour le dosage des *oxydes métalliques* et des *terres alcalines*.

B. On calcine, on désagrège par le carbonate de calcium, comme en l'absence de chlore, on reprend par l'acide azotique ou chlorhydrique, puis on dose à la façon ordinaire la *silice* et les *alcalis*.

Silicates avec sulfates.

On ne connaît qu'un petit nombre de silicates naturels, dans la composition desquels entre l'acide sulfurique; mais on a fréquemment à examiner des minerais contenant des silicates et des sulfates ou des produits d'usines, minerais grillés, scories, etc., qui en renferment, souvent avec d'autres composés, phosphates, arséniates, etc.

On peut quelquefois dissoudre les sulfates par l'acide chlorhydrique et, dans la dissolution séparer, l'*acide sulfurique* de la *silice* par évaporation à sec à 100° et reprise par l'acide chlorhydrique.

Lorsque la nature du sulfate ne permet pas d'opérer ainsi, on fond au creuset de platine avec du carbonate de sodium, en observant les précautions qui conviennent pour la matière que l'on examine (par exemple, après attaque préalable par l'acide azotique, si c'est une scorie de plomb pouvant contenir des grenailles métalliques); on reprend par l'eau chaude, on filtre et on lave soigneusement pour séparer la portion insoluble de la partie soluble.

La partie soluble contient une partie de la silice et tout l'acide sulfurique; on la sursature par l'acide chlorhydrique, on évapore à sec en maintenant le résidu quelque temps à 100°, on reprend par l'eau chlorhydrique, on sépare la silice par filtration, et dans la liqueur on précipite l'*acide sulfurique* par addition de chlorure de baryum.

La portion insoluble, formée de silicate non dissous et d'oxydes ou de carbonates métalliques, est traitée par l'acide azotique

ou chlorhydrique étendu ; la solution évaporée à sec donne un résidu que l'on maintient plusieurs heures entre 98 et 100° ; on reprend par l'acide azotique ou chlorhydrique et l'eau bouillante, on filtre, lave à l'eau bouillante, sèche, calcine et pèse la *silice* restée insoluble, à laquelle on ajoute la portion séparée dans le traitement de la partie soluble.

Silicates avec sulfures.

Le cas se présente dans quelques minéraux tels que le lapis-lazuli, et divers produits artificiels (outremer, laitiers de hauts-fourneaux, etc.).

On peut, en général, dégager l'hydrogène sulfuré par l'acide chlorhydrique et le déterminer ainsi séparément, comme nous l'avons déjà indiqué et comme nous le verrons pour les laitiers (t. III).

Si les sulfures sont difficiles à décomposer, on peut les transformer en sulfates par voie sèche ou par voie humide, en adoptant l'une des méthodes déjà exposées à ce sujet, et doser l'acide sulfurique provenant de cette oxydation.

Silicates avec phosphates.

Lorsque le silicate est facilement attaquable par l'acide azotique, on adopte ce dissolvant, on élimine la *silice* par la méthode ordinaire, évaporation à sec, reprise par l'acide étendu, et dans la liqueur azotique on sépare l'acide phosphorique des bases en appliquant l'une des méthodes décrites au chapitre de l'*acide phosphorique*. On pourra, par exemple, en utilisant l'alumine et l'oxyde de fer du silicate, ou en ajoutant au besoin un peu de sel ferrique, séparer l'acide phosphorique à l'état de phosphate en liqueur acétique (p. 543), dissoudre le précipité ainsi obtenu dans l'acide azotique et précipiter l'acide phosphorique sous forme de phosphomolybdate. Les bases seront cherchées dans la liqueur acétique.

Lorsque le silicate est difficilement attaquable par l'acide azotique, on le désagrège par fusion en présence de carbonate alcalin, on reprend par l'acide azotique et on continue comme

ci-dessus ; le dosage de la silice est généralement un peu faible, celui de l'acide phosphorique est satisfaisant. Pour la détermination des alcalis, on désagrège par le carbonate de calcium, on reprend par l'acide azotique, on sépare la *silice* qui donne un chiffre de contrôle plus exact que le premier, on précipite par l'ammoniaque les phosphates de fer, d'aluminium, de calcium et, dans la liqueur, on détermine les métaux alcalins, après séparation des alcalino-terreux.

Silicates avec phosphures. — Le dosage de la silice se fait par la méthode habituelle ; pour doser le phosphore, on grille au moufle et on retombe sur le cas de silicates avec phosphates que nous venons d'étudier.

Silicates avec fluorures.

Si le fluosilicate est *attaquable par l'acide sulfurique concentré*, on adoptera l'une des méthodes basées sur le dégagement du fluor à l'état de fluorure de silicium (p. 388 et suiv.). Dans la méthode de A. Carnot, le précipité de fluosilicate permet de calculer le *fluor* et, en même temps, la *silice* correspondante. 100 de fluosicate correspondent à 34,511 de fluor et à 28,154 d'anhydride silicique.

Le surplus de la *silice* du silicate se trouve dans le ballon, ainsi que celle qu'il a peut-être fallu ajouter pour obtenir sûrement la transformation totale du fluor en fluorure de silicium. On fait passer le tout dans un excès d'eau, on recueille sur un filtre le résidu insoluble ; on lave, on calcine, puis on pèse le résidu, qui est de la silice pure, dans le cas d'un silicate attaquable, ou on le désagrège par le carbonate de sodium, si le silicate était inattaquable). Dans tous les cas, lorsqu'on a isolé et pesé cette seconde portion de silice, déduction faite de celle qui a été introduite comme réactif, on y ajoutera celle qui a été dosée sous forme de fluosilicate.

Dans le cas de *fluosilicates inattaquables*, on désagrégera par le carbonate de sodium (4 à 5 parties) ; en reprenant par l'eau et

filtrant, la solution contiendra un excès de carbonate de sodium, du silicate, de l'aluminate de sodium, et tout le fluor à l'état de fluorure alcalin ; on neutralisera partiellement la solution par un acide et on précipitera par un sel de calcium (chlorure ou azotate) un mélange de carbonate, de fluorure, de silicate, d'aluminate de calcium ; ce mélange, après filtration, lavage et faible calcination, pourra être soumis à l'action de l'acide sulfurique et de la silice, comme plus haut, pour le dosage du fluor à l'état de *fluorure de silicium*.

Au lieu de précipiter immédiatement par un sel de calcium, on pourrait éliminer la silice et l'alumine de la liqueur alcaline par un courant d'acide carbonique en présence de carbonate d'ammonium, puis neutraliser presque complètement, et précipiter par le sel de calcium un mélange de fluorure et de carbonate, que l'on calcinerait modérément, et que l'on traiterait ensuite par l'acide acétique étendu, pour laisser insoluble le *fluorure de calcium* seul, qu'il suffirait de peser. On contrôlerait sa pureté par transformation en sulfate.

Pour le dosage spécial de la *silice*, il conviendrait de faire une désagrégation par 3 ou 4 parties de carbonate de calcium. La masse, traitée par l'acide azotique dans une capsule de platine, serait évaporée à sec et reprise par le même acide ; l'opération répétée plusieurs fois donnerait finalement, après dessiccation à 98°, la silice débarrassée de fluorure ; on y ajouterait 0,79 de silice pour 1 de fluor dosé dans l'autre opération. La solution azotique pourrait servir au dosage des alcalis.

La détermination de l'eau dans les silicates fluorés est souvent difficile ; on doit craindre que la perte par calcination ne soit supérieure à la teneur véritable par le fait d'un entraînement de fluor sous la forme d'un fluorure volatil (HF,SiF^4,AlF^3). Pour diminuer l'erreur, on mélangera le silicate, avant sa calcination, avec un poids connu de litharge porphyrisée bien desséchée.

Silicates avec phosphates et fluorures.

La calcination en présence d'un excès de litharge donnera

l'*eau ;* le dosage sera ainsi presque toujours trop fort, si la proportion de fluor est importante.

La détermination de la *silice* se fera comme pour les silicates exclusivement fluorés.

La fusion avec 5 parties de carbonate de sodium donnera, par épuisement de la masse avec l'eau, une liqueur contenant silicate, aluminate, phosphate, fluorure et carbonate alcalins. On neutralise par l'acide azotique ; on ajoute un peu d'azotate d'aluminium et aussitôt après un petit excès de carbonate d'ammonium. Après courant d'acide carbonique et repos, on sépare par filtration la silice et le phosphate d'aluminium avec excès d'alumine. La liqueur sert ensuite au dosage du *fluor* par précipitation à l'aide d'azotate de calcium et traitement du précipité de fluorure et carbonate, comme il est indiqué ci-dessus.

Le précipité de phosphate d'aluminium et de silice pourra servir au dosage de l' *acide phosphorique* par le réactif nitromolybdique, après dissolution dans l'acide chlorhydrique, évaporation à sec et reprise par l'acide azotique.

Silicates contenant de l'acide borique.

Il existe un certain nombre de silicates naturels qui renferment de l'acide borique ; ils contiennent quelquefois aussi de l'eau. Leur analyse complète exige quatre séries d'opérations, ayant pour but la détermination de l'eau, de la silice, des bases et enfin de l'acide borique. On peut aussi analyser de cette façon des verres composés de silicates et de borates, comme on en fabrique aujourd'hui un certain nombre pour l'optique.

1° L'*eau* des silicates naturels s'obtient par calcination en présence d'un poids déterminé à l'avance d'oxyde de plomb ou de borate neutre de sodium en mélange intime avec la substance. On peut espérer retenir ainsi la presque totalité de l'acide borique.

2° La *silice* se détermine comme s'il n'y avait pas d'acide, soit par attaque directe avec acide chlorhydrique, évaporation

à sec, reprise, etc., soit par fusion avec carbonate de sodium (5 parties), traitement par l'acide chlorhydrique, etc. L'acide borique est en partie volatilisé dans l'évaporation à sec ; le reste est dissous dans l'acide chlorhydrique et ne gêne plus pour le dosage de la silice. S'il y a très peu d'acide borique, on peut négliger son influence et procéder au dosage des *bases*.

3° *Bases*. — S'il y a une forte proportion d'acide borique, il faut s'en débarrasser au début de l'opération en traitant le silicate par l'acide fluorhydrique ou le fluorure d'ammonium, puis on reprend par l'acide sulfurique, qui chasse l'acide borique et la silice, et on fait le dosage des *bases*.

4° La détermination de l'*acide borique* se fait souvent par différence. On peut aussi le doser directement par l'une des méthodes suivantes :

A. — On mêle le silicate porphyrisé avec 4 fois son poids de carbonate de potassium et on fond au creuset de platine. On reprend la masse par l'eau chaude, on fait bouillir assez longtemps pour désagréger entièrement, et on lave le résidu insoluble à l'eau bouillante. Puis on précipite dans la solution alcaline la silice, l'alumine, etc., par le carbonate d'ammonium. Les dernières portions de silice sont séparées en ajoutant un léger excès d'une solution ammoniacale d'oxyde de zinc et évaporant au bain-marie jusqu'à disparition de toute odeur d'ammoniaque. Le silicate de zinc est séparé par filtration et lavage.

La solution, ainsi débarrassée de la silice, de l'alumine et de la chaux, est alors additionnée d'acide fluorhydrique en excès dans une capsule de platine et évaporée doucement jusqu'à siccité. On reprend le résidu par une solution à 20 0/0 d'acétate de potassium pour dissoudre les fluorures et laisser insoluble le fluoborate de potassium $BF^3.KF$; on continue le lavage jusqu'à ce qu'un peu du liquide filtré ne soit plus troublé par le chlorure de calcium ; puis on enlève l'acétate retenu dans le précipité par un lavage à l'alcool et on pèse

1. Classen, *Précis d'analyse chimique quantitative*, p. 164 (Taduction par Gautier et Francken).

après dessiccation, jusqu'à ce que le poids soit constant.

B. — Après attaque par le carbonate de sodium, on reprend la masse fondue par de l'acide azotique étendu, on concentre très lentement, puis on introduit dans l'appareil à distillation de Moissan avec de l'alcool méthylique (p. 615). L'acide borique entraîné à l'état d'éther est fixé sur de la chaux, dont on détermine l'augmentation de poids après forte calcination.

TITANE

Ti = 50

ÉTAT NATUREL. — PRINCIPAUX COMPOSÉS

Gregor découvrit en 1791 l'existence d'un élément inconnu dans un sable noir principalement formé de fer titané, qu'il appela *ménaccanite*, du nom de son lieu d'origine. En 1794, Klaproth, à son tour, reconnut dans le minéral appelé *rutile* un oxyde nouveau, dont le radical fut nommé par lui *titane*. L'identité des deux oxydes fut établie par Gregor; mais le nom de *titane* fut conservé.

Cet élément existe dans un certain nombre de minéraux.

Le *rutile*, l'*anatase* et la *brookite* sont des variétés dimorphes d'acide titanique cristallisé TiO^2; le *sphène* est un silico-titanate de calcium $CaTiSiO^5$; la *perowskite*, la *crichtonite* et l'*ilménite* sont respectivement des titanates de calcium, de fer, de fer avec manganèse et magnésium. Les *fers titanés* constituent le principal minerai de titane; ils sont formés d'ilménite avec peroxyde de fer ou fer oxydulé. En outre, le titane est répandu, en petite quantité, dans un grand nombre de roches. On en trouve souvent de 0,25 à 0,40 pour cent dans les granites et les syénites; il est à l'état de sphène dans beaucoup de roches schisteuses amphiboliques ou pyroxéniques, c'est-à-dire renfermant de la chaux, et à l'état de rutile dans les micaschistes, les phyllades, ardoises, schistes argileux; on le trouve enfin dans les argiles sédimentaires et les terres végétales, où l'on peut presque toujours constater la présence du titane.

Le *titane libre* et pur est d'une préparation extrêmement difficile, d'une part à cause de son infusibilité, d'autre part à cause de son affinité pour le carbone, pour l'azote et pour l'oxygène. L'ensemble de ses propriétés le rapproche beaucoup du silicium. Ses principaux composés sont les suivants :

Chlorures. — Dichlorure $TiCl^2$, corps solide, noir, formé par l'action de l'hydrogène au rouge sur Ti^2Cl^6;

Sesquichlorure Ti^2Cl^6, formé par l'hydrogène agissant sur la vapeur de $TiCl^4$; en lamelles hexagonales, d'un violet foncé, solubles dans l'eau;

Tétrachlorure $TiCl^4$, formé par l'action du chlore sur un mélange de carbone et d'acide titanique au rouge; liquide fumant à l'air, bouillant à 135°.

Fluorures. — Sesquifluorure Ti^2F^6, produit par l'hydrogène au rouge sur le fluotitanate de potassium, poudre violette;

Tétrafluorure TiF^4, produit par l'acide sulfurique sur un mélange de TiO^2 et CaF^2, décomposé par l'eau. Il donne naissance à des composés semblables à ceux du silicium, notamment l'acide fluotitanique H^2TiF^6 ou $TiF^4.2HF$, formant des fluotitanates cristallisés de K, Na, AzH^4, Ca, Sr, tels que $K^2TiF^6 + H^2O$, etc.

Sulfures. — TiS et TiS^2.

Azotures. — Ti^2Az^2 et Ti^3Az^4;

Azotocyanure. — $Ti(CAz)^2.3Ti^3Az^2$, se rencontre dans les scories, en cristaux cubiques, brillants, à reflets cuivrés.

Carbures. — TiC et Ti^2C.

Composés oxygénés.

Sesquioxyde Ti^2O^3;

Bioxyde ou anhydride titanique TiO^2;

Oxyde intermédiaire $Ti^3O^5 = TiO^2,Ti^2O^3$;

Acide pertitanique TiO^3,nH^2O.

Le *sesquioxyde* Ti^2O^3 se produit par l'action lente de l'hydrogène sur le bioxyde (Ebelmen); il est en petits cristaux à éclat métallique cuivré et accompagné d'oxychlorure, si le bioxyde était mêlé de tétrachlorure (Friedel et Guérin); les

cristaux sont isomorphes avec ceux du fer oligiste, et cela peut expliquer les différences qu'on observe dans la composition des ilménites représentées par la formule $(Ti, Fe)^2 O^3$.

L'hydrate de sesquioxyde se produit, lorsqu'on précipite par l'ammoniaque la dissolution violette du sesquichlorure Ti^2Cl^6 dans l'eau. Le précipité est gélatineux et d'abord *brun foncé ;* puis il noircit et passe au *bleu*, paraissant alors répondre à la composition d'un hydrate d'oxyde intermédiaire Ti^3O^5; enfin il devient *blanc*, lorsqu'il a la composition du bioxyde de titane hydraté ou acide titanique.

En faisant agir à l'abri de l'air une lame de zinc ou de fer sur une dissolution acide (chlorhydrique ou sulfurique) d'acide titanique, on obtient des liqueurs violettes et, par saturation progressive, un dépôt violet. — Les alcalis ou l'ammoniaque, ajoutés peu à peu, donnent à la solution en voie de réduction une couleur bleue, et ensuite un précipité violet, qui devient blanc à l'air. — Les liqueurs violettes se décolorent également peu à peu au contact de l'air, immédiatement sous l'action de l'acide azotique.

Le *bioxyde de titane* ou *anhydride titanique* TiO^2, produit par la calcination de l'hydrate, est une poudre blanche, infusible, devenant jaune citron, lorsqu'elle est chauffée, et blanche par refroidissement.

Il est insoluble dans l'eau et les acides, sauf l'acide fluorhydrique et l'acide sulfurique concentré et bouillant. — Il est insoluble dans les liqueurs alcalines étendues et incomplètement dissous à 100° dans les liqueurs concentrées, mais complètement attaqué par fusion avec les alcalis ou les carbonates alcalins. — Il est également transformé par fusion avec 5 ou 6 parties de bisulfate de potassium ou d'ammonium au rouge et, si l'on reprend par l'eau froide, on dissout entièrement le sulfate titanique.

Lorsqu'on précipite un sel titanique par un alcali ou par l'ammoniaque, ou bien un titanate alcalin dissous par un acide, on obtient un hydrate qu'on appelle *acide titanique*, qui a pour

composition $TiO^2.2H^2O$ après dessiccation lente à l'air, et $TiO^2.H^2O$ après dessiccation à 100°.

Cet hydrate se dépose lentement et traverse les filtres ; il ne peut être recueilli qu'après addition de sel ammoniac. Il se dissout dans les acides étendus, à l'exception de l'acide sulfureux et de l'acide acétique étendu ; la solution peut être étendue d'eau sans se troubler. Il se dissout aussi dans les alcalis, les carbonates alcalins et le carbonate d'ammonium.

Si l'on fait bouillir une solution d'acide titanique dans un acide étendu ou si l'on calcine très modérément l'hydrate, il y a formation d'un autre hydrate, dont on ne sait pas au juste la composition, qui est insoluble dans les acides, sauf l'acide sulfurique concentré et chaud ; on l'appelle *acide métatitanique*. — La solution de chlorure de titane, faite à froid, n'est pas précipitée par les acides ; elle l'est, au contraire, après avoir été soumise à l'ébullition, ce qui semble indiquer une transformation en sel métatitanique.

En chauffant l'hydrate de bioxyde peu à peu jusqu'au rouge, on observe qu'il se contracte, comme l'alumine, et perd progressivement sa solubilité dans les acides et dans les alcalis et surtout les carbonates. Au rouge, il perd entièrement l'eau de combinaison et devient incandescent ; ce phénomène correspond, sans doute, à un changement d'état moléculaire.

L'acide métatitanique se transforme, avec incandescence, en bioxyde anhydre. Au rouge naissant, l'oxyde calciné a un poids spécifique de 3,79 ; au rouge blanc, il atteint 4,23. Pareilles différences s'observent entre les espèces minérales de bioxyde de titane : anatase 3,90 ; brookite 4,16 ; rutile 4,22.

Caractères des solutions acides. — Les *dissolutions de l'hydrate titanique dans les acides* sont peu stables ; elles deviennent louches quand on les étend d'eau et laissent déposer l'hydrate à peu près en entier par ébullition.

La solution *sulfurique* est la plus stable ; elle reste claire par addition d'eau et ne dépose tout le titane que par ébullition prolongée et seulement lorsqu'elle contient peu d'acide sulfurique libre.

La solution dans l'acide sulfurique concentré, chauffée à 225° ou au delà, laisse évaporer l'acide sulfurique et dépose du sulfate basique blanc, répondant à la formule $TiO^2.SO^3$; à la longue tout l'acide titanique passe dans le dépôt.

La solution *chlorhydrique* se trouble toujours par la dilution, même si elle est très acide; elle donne à 100° un précipité, qui renferme ordinairement un peu des acides et des bases contenus dans la dissolution. On peut empêcher le trouble et la précipitation en ajoutant de l'acide tartrique ou de l'acide citrique.

La solution *azotique*, évaporée à sec, laisse de l'hydrate, qui est assez nettement insoluble dans l'acide azotique très étendu, surtout si l'on a chauffé au-dessus de 100°. Pour recevoir le résidu sur un filtre, il est nécessaire d'ajouter du sel ammoniac; de même pour le lavage.

L'acide titanique est un peu soluble dans les acides organiques à froid; la solution étendue est entièrement précipitée par une ébullition prolongée, notamment avec l'acide acétique ou l'acide formique.

Les *alcalis* forment dans ces solutions titaniques un précipité blanc, gélatineux, qui se redissout difficilement dans un excès du réactif.

Les *carbonates alcalins* précipitent également et redissolvent seulement en partie.

L'*ammoniaque* forme un précipité floconneux, gélatineux, complet à froid ou à chaud, mais qui ne peut être lavé qu'en présence de sels ammoniacaux. Le *sulfhydrate* agit de même.

Le *carbonate* ne précipite complètement que par ébullition prolongée.

L'*hyposulfite de sodium* fournit un précipité complet à l'ébullition.

L'*acide gallique* forme un précipité volumineux d'un *rouge sang* en présence des acides minéraux, *orangé* en présence d'acide tartrique et *presque vert* avec des sels ammoniacaux.

Titanates. — Les titanates alcalins se produisent par voie

humide, quand on fait agir un excès d'alcali sur l'hydrate titanique ; mais surtout par voie sèche, en fondant, par exemple, au rouge, pendant une demi-heure, 1 partie d'acide titanique avec 3 parties de potasse ou avec 5 parties de carbonate de potassium et reprenant par l'eau après refroidissement.

On admet qu'il y a des titanates neutres R^2TiO^3 et des titanates acides, dont la formule n'est pas déterminée.

Les titanates neutres de potassium et de sodium sont solubles dans l'eau et les liqueurs alcalines. Mais les dissolutions se troublent quand on y fait arriver un courant d'acide carbonique ou d'hydrogène sulfuré. Les titanates formés par fusion ou par ébullition avec des carbonates alcalins sont insolubles dans les dissolutions de ces carbonates.

L'hydrogène sulfuré ne donne pas de sulfure ; le sulfure d'ammonium ne produit aucune réaction, contrairement à ce qui se passe pour l'étain dans les stannates.

Les *acides* forts (HCl ou H^2SO^4) produisent d'abord un précipité blanc, qui paraît être un titanate acide. Il se redissout bien dans un excès d'acide. Avec l'acide azotique, on peut arriver à la séparation de l'acide titanique, comme pour les silicates, par évaporation à sec et reprise par l'acide azotique étendu ; mais la séparation est moins nette que pour la silice.

En acidifiant la solution chaude par l'*acide formique* et laissant pendant deux jours à 100°, au bain-marie, on détermine la précipitation complète de l'acide titanique (A. Leclère).

Il est à remarquer que le mélange d'acides titanique et silicique, obtenu dans l'analyse des minéraux complexes (titanate et silicate), est bien plus nettement séparé des alcalis par l'acide azotique. On arrive à une séparation satisfaisante en opérant sur un titanate artificiel insoluble dans l'eau, comme ceux de baryum ou de calcium ; on peut recueillir l'acide titanique sur un filtre et le laver en employant de l'eau chargée de chlorure d'ammonium.

Recherche qualitative de l'acide titanique. — Les caractères les plus nets sont obtenus, dans la voie humide, par réduction

ou par oxydation et, dans la voie sèche, par réduction.

Voie humide. — Si l'on a affaire à des titanates, le mieux est de les transformer par l'acide chlorhydrique à froid en solutions acides, sur lesquelles on peut ensuite opérer.

Lorsqu'on réduit une solution titanique acide par le zinc, il se fait une coloration et ensuite un précipité violet. Ce précipité est très oxydable par l'air, l'acide azotique, le permanganate, etc.; il se transforme facilement en acide titanique blanc par la seule action, de l'air ou en une solution titanique, si la liqueur est acide. La réduction par l'hydrogène naissant aboutit toujours, comme terme final, à l'hydrate du sesquioxyde Ti^2O^3.

Les solutions d'acide titanique sont colorées en jaune rouge par l'eau oxygénée. Cette réaction, observée par Schœn et Hoppe et étudiée par Piccini[1], conduit à admettre l'existence d'un composé plus oxygéné que l'acide titanique, que les expériences de A. Weller[2] et de Lucien Lévy[3] font considérer comme de l'acide pertitanique $TiO^3 + nH^2O$.

La coloration produite par l'eau oxygénée avec l'acide titanique constitue une réaction très sensible : l'hydrate précipité devient jaune brun par l'eau oxygénée; en solution sulfurique, il se fait une teinte rouge orange avec 1 gramme de TiO^2 par litre, une teinte jaune avec $0^{gr},10$; la coloration cesse d'être sensible avec $0^{gr},02$. L'addition d'eau oxygénée et d'ammoniaque produit dans la liqueur jaune un précipité brun d'hydrate de peroxyde.

Cette réaction ne peut être utilisée en présence de l'acide molybdique ou de l'acide vanadique, qui donnent des colorations analogues.

Voie sèche. — L'acide titanique présente, au chalumeau, les caractères suivants, qui sont assez nets :

Chauffé seul sur le *charbon* à la flamme extérieure, il prend une couleur *jaune* à chaud et redevient *blanc* par refroidissement; à la flamme réductive, il prend une teinte *grise* par

1. *Gazetta chim. ital.*, 1882, p. 151; — *Bul. Soc. Ch.*, 1882, II, p. 567; 1884, I, p. 51.
2. *Deutsche Chem. Gesellsch.*, 1882, p. 2599.
3. *Comptes Rendus*, 11 février 1889.

réduction partielle ; à la flamme oxydante, avec une goutte de solution de cobalt, on obtient une coloration vert jaunâtre, moins belle que celle produite avec l'oxyde de zinc.

Fondu avec la perle de borax ou, mieux encore, avec le *sel de phosphore*, l'acide titanique forme, à la flamme oxydante, des verres d'un *jaune* plus ou moins foncé à chaud, *blancs* à froid, et opaques, s'il y a beaucoup d'acide titanique. — A la flamme réductive, ces verres prennent une couleur d'un *beau bleu violacé*, surtout à froid.

Après fusion à la flamme extérieure, si l'on introduit dans la perle jaune un petit grain d'*étain* métallique et qu'on porte à la flamme intérieure, il se fait un verre d'un *beau bleu*. — Si l'on emploie de même un peu d'étain et d'oxyde de fer, il se fait un verre d'un *bleu violacé*, à peu près comme avec l'étain seul ; — en chauffant de même avec de l'*oxyde de fer* seulement, le verre est d'un *rouge sang* foncé.

En chauffant avec le *carbonate de sodium*, il y a fusion et effervescence vive ; le *verre* est transparent, incolore ou un peu jaune, suivant la proportion d'anhydride titanique. Ce verre cristallise par refroidissement et devient *incandescent* au moment de la solidification.

DOSAGE DU TITANE

Le dosage se fait toujours à l'état de bioxyde de titane ou anhydride titanique TiO^2.

Ce composé TiO^2 contient 60,975 pour cent de Ti.

I. — Si l'acide titanique est seul dans une dissolution acide, notamment une solution sulfurique, on peut le doser par évaporation à sec et calcination.

On peut aussi saturer l'acide par l'ammoniaque, en ajouter un excès et faire bouillir, laisser reposer, puis recevoir le précipité sur un filtre en le lavant avec de l'eau chargée de sel ammoniac, sécher et calciner. Après refroidissement dans un exsiccateur, on pèse aussitôt, parce que la matière est très hygrométrique.

On peut encore procéder par saturation incomplète et ébullition prolongée, comme dans le cas suivant :

II. — Si la solution renferme des sels, tels que des sels alcalins ou des sels de magnésium, de zinc, de cuivre, d'aluminium, mais pas de sels ferriques, on laisse ces sels en dissolution et on arrive à précipiter complètement l'acide titanique en saturant l'excès d'acide par l'ammoniaque, jusqu'à ce qu'il ne reste plus que $0^{gr},5$ d'acide sulfurique pour 100 centimètres cubes de liqueur, et portant à l'ébullition pendant six heures. Il faut remplacer l'eau à mesure qu'elle s'évapore.

On réalise sensiblement ces conditions, lorsqu'on a fondu la matière contenant l'acide titanique avec du bisulfate de potassium et qu'on reprend par 100 centimètres cubes d'eau froide pour redissoudre; il reste environ $0^{gr},5$ d'acide sulfurique libre. Mais, comme on n'en est pas certain et que la proportion peut varier selon la teneur de la matière en bases et la durée de la calcination, il vaudra mieux, en général, après dissolution par l'eau seule ou avec un peu d'acide au besoin, neutraliser par la potasse ou l'ammoniaque et ajouter ensuite $0^{gr},5$ d'acide sulfurique par 100 centimètres cubes de liquide, puis faire bouillir pendant six heures. Si la quantité d'acide dépassait 1 gramme par 100 centimètres cubes, la précipitation serait incomplète; si l'on saturait trop, il y aurait entraînement d'oxyde ou d'alcali et surcharge. La surcharge est toujours considérable, quand la solution renferme du peroxyde de fer (Lucien Lévy[1]).

III. — Lorsque l'acide titanique se trouve dans une solution sulfurique avec de l'oxyde de fer, on réussit bien à précipiter l'acide titanique pur en mêlant à la solution froide 50 centimètres cubes environ d'une solution concentrée d'acide sulfureux, laissant agir jusqu'à complète réduction du sel ferrique et décoloration, puis ajoutant 20 grammes d'acétate de sodium et portant à l'ébullition. L'acide titanique se dépose en flocons blancs (acide métatitanique) qu'on reçoit sur un filtre, lave, sèche et calcine.

1. *Journal de Pharmacie et de Chimie*, juillet 1887.

On peut aussi ajouter à la solution froide de l'hyposulfite de sodium, laisser la liqueur devenue violette par l'hyposulfite ferrique se décolorer complètement, puis chauffer et faire bouillir pendant une demi-heure ; on termine de même.

IV. D'après les expériences de Leclère, l'acide titanique peut être, ainsi que l'acide silicique, nettement isolé des bases (sesquioxydes et protoxydes), si, après fusion avec du carbonate de sodium ou de l'oxyde de plomb en vue de rendre la matière attaquable aux acides, on traite la masse par de l'eau chaude et par une quantité d'acide formique telle que, les bases une fois saturées, il reste environ 5 0/0 d'acide formique libre (CH^2O^2). On laisse pendant deux jours à la température de 100°.

L'acide titanique est entièrement précipité à l'état grenu (ainsi que l'acide silicique), et il peut être, après lavage à l'eau chaude, calciné et pesé[1]. (Les deux acides se trouveraient ensemble, l'acide titanique pourrait être isolé par l'acide fluorhydrique.)

L'alumine et l'hydrate ferrique sont, à leur tour, entièrement précipités à l'état de sous-sels, si l'on a eu soin de neutraliser exactement par l'ammoniaque le liquide filtré, jusqu'à ce que le papier tournesol bleu cesse d'être rougi, et que l'on porte à l'ébullition pendant quelques heures.

Il n'y a pas d'entraînement des protoxydes, si ce n'est de celui qui a servi à la fusion et se trouve en très forte proportion. On peut donc les retrouver dans la solution filtrée.

Séparation de l'acide titanique et de l'acide silicique.

Dans l'analyse de titanates et de silicates mélangés ou combinés, on arrive à isoler du reste les deux acides ensemble par fusion avec le carbonate de sodium, traitement par l'acide azotique, évaporation à sec, reprise par le même acide, qui dissout les alcalis, les terres alcalines et même les terres.

Il est nécessaire de répéter une seconde fois le traitement par l'acide azotique, avec évaporation à sec et reprise. On

1. *Comptes Rendus* du 6 juillet 1903 et communication verbale.

lave, sèche et calcine ensemble les deux acides. On a donc le poids de SiO^2 et TiO^2 ensemble.

On peut ensuite faire la séparation en traitant dans une capsule de platine par les acides fluorhydrique et sulfurique et chauffant pour expulser le fluorure de silicium ; il est souvent utile de répéter deux fois le traitement. L'anhydride titanique n'éprouve aucune volatilisation. On pèse donc TiO^2 seul et on calcule SiO^2 par différence.

La séparation peut aussi se faire en dissolvant l'acide titanique seul par l'acide sulfurique.

Quelquefois on préfère les peser séparément tous les deux.

Pour cela, on traite le mélange par de l'acide sulfurique étendu de 2 parties d'eau, on chauffe à 100° et on laisse un jour à cette température ; ou bien, on fond avec du bisulfate de potassium. On dissout ensuite, à froid dans les deux cas, par une assez grande quantité d'eau ; on filtre pour séparer SiO^2 insoluble, qu'on sèche, calcine et pèse avec les précautions accoutumées. On précipite l'acide titanique en saturant incomplètement par l'ammoniaque, puis ajoutant une quantité suffisante d'acétate de sodium et faisant bouillir ; on reçoit sur un filtre, puis on lave, sèche, calcine et pèse TiO^2.

Séparation de l'acide titanique et du fer. — Cette séparation, dont on trouvera des exemples dans les analyses de minéraux (p. 693-700), peut s'effectuer :

Soit en calcinant au rouge, réduisant par l'hydrogène et traitant par un acide, tel que l'acide azotique faible.

Soit en formant des chlorures sensiblement neutres, ajoutant de l'acide sulfureux, pour réduire l'acide ferrique et portant à l'ébullition un peu longtemps à l'abri de l'air pour précipiter l'acide titanique seul ;

Soit en précipitant par le sulfhydrate l'acide titanique et le sulfure de fer et redissolvant ce dernier seul par l'acide sulfureux.

Soit en neutralisant la solution d'une manière imparfaite, ajoutant de l'hyposulfite de sodium à froid et, quand la ré-

duction du sel ferrique est achevée, portant à l'ébullition, pour précipiter l'acide titanique seul.

Dosage volumétrique de l'acide titanique.

Le dosage de l'acide titanique dans une solution chlorhydrique ou sulfurique se fait bien par l'emploi d'une liqueur titrée, pourvu qu'il n'y ait pas d'autre substance réductible dans des conditions semblables.

On réduit l'acide titanique par des fragments de zinc introduits dans la solution acide, qu'on chauffe à l'abri de l'air. Il se fait alors un sel de sesquioxyde de titane. On décante pour se débarrasser du zinc, qu'on lave, et on réunit les liquides ; aussitôt après, on verse avec la burette une solution titrée de permanganate de potassium, jusqu'à ce qu'on soit revenu à la composition de l'acide titanique.

La dissolution réduite par le zinc est violette, si elle ne renferme que de l'acide chlorhydrique; elle est verte, si l'on a dissous par l'acide chlorhydrique étendu un fluorure double de titane et de potassium (fluotitanate de potassium), qui se produit lorsqu'on chauffe progressivement l'anhydride titanique avec trois fois son poids de fluorhydrate de potassium.

A mesure que le titane passe de l'état de sesquioxyde à celui de bioxyde, la solution redevient incolore; quand la peroxydation est complète, la coloration rose donnée par le permanganate non décomposé apparaît aussitôt (Pisani, Marignac).

En présence de la silice. — Lorsqu'on a ensemble les acides silicique et titanique, on peut les isoler du reste et les peser ensemble après calcination ; puis, on les traite par le fluorhydrate de potassium, on redissout par l'acide chlorhydrique et on dose volumétriquement l'*acide titanique* par le permanganate de potassium. La *silice* se conclut par différence.

En présence des terres alcalines. — Le dosage volumétrique au moyen de permanganate de potassium permet de déterminer la proportion de titane en présence de différentes bases. Les alcalis, les terres alcalines ne gênent pas la réduction et la peroxydation en liqueur acide.

Il en est de même en présence de l'alumine et de la zircone, dont la séparation effective d'avec l'acide titanique est fort difficile.

En présence du fer. — L'oxyde de fer éprouve les mêmes effets de réduction par le zinc et de peroxydation par le permanganate. Le volume de permanganate correspondra donc à la somme des deux effets : d'abord, la peroxydation du sesquioxyde Ti^2O^3 ramené à l'état d'acide titanique, qui se produit la première, — puis, la peroxydation du sel ferreux, FeO passant à Fe^2O^3.

Il faut une seconde opération sur un égal volume de la même solution pour déterminer l'effet correspondant au fer seul. Dans la liqueur acide, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, qui n'agit que sur le sel ferrique et, lorsque sa réduction est complète, on chasse entièrement l'hydrogène sulfuré par la chaleur, à l'abri de l'air. On peroxyde alors le sel ferreux par le permanganate ; le volume employé fait connaître la proportion de Fe^2O^3, et la différence avec l'autre essai permet de calculer TiO^2 (Pisani).

Wells et Mitchel [1] ont employé cette méthode pour faire le dosage du titane et du fer dans un minerai. — 5 grammes de minerai en poudre fine sont attaqués par l'acide chlorhydrique dans un creuset recouvert d'un verre de montre ; quand l'attaque paraît terminée à une douce chaleur, on ajoute 50 centimètres cubes d'un mélange à parties égales d'eau et d'acide sulfurique et on évapore jusqu'à apparition des vapeurs blanches. Après refroidissement, on ajoute 200 centimètres cubes d'eau, on chauffe jusqu'à dissolution complète du sulfate, on filtre et forme 1 litre dans une fiole jaugée.

On prélève deux portions du liquide, de 200 centimètres cubes chacune, correspondant à 1 gramme de minerai.

L'une est traitée par l'hydrogène sulfuré, puis chauffée à l'abri de l'air jusqu'à ce que les vapeurs ne noircissent plus un papier à l'acétate de plomb. Après refroidissement, on titre le fer par le permanganate.

1. *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1895 ; *Ann. de Ch. anal.*, 1896, p. 58.

L'autre est additionnée de 25 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré et chauffée avec des baguettes de zinc pur suspendues par des fils de platine dans une fiole conique où l'on fait passer un courant d'acide carbonique. Après une demi-heure de chauffe, on laisse refroidir, on retire les baguettes, qu'on lave avec la fiole à jet. Puis on titre au permanganate. Par différence des deux dosages, on a l'acide titanique.

Cette méthode de détermination est assurément simple et rapide, mais elle ne paraît pas à l'abri d'erreur ; aussi préférons-nous les méthodes pondérales, dont il sera question plus loin dans les exemples d'analyses.

MINÉRAUX DU TITANE

Anatase ($d = 3,83$ à $3,95$). — Cristallisé en petits octaèdres à base carrée, tronqués sur toutes les arêtes ; il se rencontre dans les micaschistes, le quartz et la chlorite ; couleur variant du blanc jaunâtre au bleu et au brun foncé. Dureté = 5,5 à 6. — Formé de TiO^2 avec très peu d'oxyde de fer et de chaux. — Gisements célèbres dans l'Oisans (Isère) ; Bavière, Norwège, Oural, Brésil...

Rutile ($d = 4,22$ à $4,28$). — En prismes cannelés mats, très peu éclatants, ou en octaèdres à faces planes, jaune rougeâtre ou brun rouge ; se trouve dans les micaschistes, le granite, la syénite, quelquefois en aiguilles dans le quartz hyalin. Couleur variant du jaune d'or au rouge et au brun foncé ; poussière d'un blond rougeâtre ou grisâtre. Dureté = 6 à 6,5. La proportion de TiO^2 varie de 90 à 97 0/0, avec un peu d'oxyde de fer et de manganèse et plus rarement un peu de chaux et de magnésie ou même un peu de quartz et d'oxyde d'étain. — Brésil, Norvège, Transylvanie, Carinthie ; en France, près de Saint-Yrieix (Haute-Vienne), au voisinage des carrières de kaolin de Marcognac, on trouve des cristaux de rutile opaque, avec 8 à 10 0/0 d'oxyde de fer.

Brookite ($d = 4,17$). — Troisième espèce, plus rare, de TiO^2, en lames minces et rouges, qui se rapportent au prisme rhom-

boïdal droit. — Ces différents minéraux s'attaquent directement par le bisulfate d'ammonium.

Perowskite. — Titanate de calcium, $CaTiO^3$, avec un peu de fer et de manganèse. Cristaux d'apparence cubique, jaunes, bruns ou noirs (d = 4), trouvés dans des schistes chloriteux et dans quelques basaltès.

Sphène. — Cristaux assez petits ou masses lamelleuses; éclat résineux un peu adamantin, jaune, vert, brun ou rouge; d = 3,3 à 3,7. C'est un *silico-titanate de calcium*, qui répond à peu près à la formule $CaSiTiO^5$ ou $(SiO^2 + TiO^2)$ CaO. Il contient depuis des traces jusqu'à 4 à 5 0/0 d'oxydes de fer et de manganèse. Il se trouve dans les granites, gneiss, syénites, micaschistes, calcaires saccharoïdes, roches volcaniques (Norvège, Tyrol, Piémont, France). Bien attaquable par l'acide sulfurique ou par l'acide azotique après fusion avec 3 parties de carbonate de sodium.

Titanates complexes. — Polymignite, œschinite, polycrase, euxénite, contenant, avec TiO^2 : zircone, yttria, chaux, oxydes de cérium, d'uranium, de fer et de manganèse, quelquefois oxyde d'étain. Ce sont des minéraux très rares.

ANALYSE DE L'ANATASE, DU RUTILE, ETC.

Le rutile, l'anatase, etc., renferment de l'acide titanique, un peu d'oxydes de fer et de manganèse, rarement quelques traces de magnésie et peut-être de chaux, souvent du quartz.

Lorsqu'on attaque ces minéraux en poudre par l'acide sulfurique concentré et qu'on laisse la température s'élever au-delà de 225°, il se fait à la surface de la matière un enduit blanc de sulfate $TiO^2.SO^3$, qui la protège contre une attaque complète; pour qu'elle se continue jusqu'au bout, il faut éviter l'élévation de la température jusqu'à ce degré, soit en ajoutant à l'acide concentré un égal volume d'eau, ce qui diminue en même temps l'énergie de l'acide soit, en opérant dans une étuve dont la température ne dépasse pas 200°.

On traite la matière réduite en poudre impalpable et placée

dans un creuset de platine par de l'acide sulfurique d'abord, et, après évaporation de l'acide, par 8 à 10 parties de bisulfate d'ammonium au rouge sombre, en évitant les projections.

On reprend, après refroidissement, par l'eau froide sulfurique et on laisse au bain de sable, à une douce chaleur, pendant vingt-quatre heures, on filtre, lave à l'eau froide et calcine le résidu, qui doit être du quartz. On l'examine à la loupe et on pèse, ou bien, s'il reste du fer titané, on attaque de nouveau par le bisulfate d'ammonium.

La liqueur étendue est en majeure partie saturée par du carbonate d'ammonium ; on ajoute une dissolution d'hyposulfite de sodium, et, quand la décoloration de la liqueur violette montre que le sel ferrique est totalement réduit, on ajoute de l'azotate de sodium et on porte à l'ébullition, qu'on entretient dix à quinze minutes. Il se fait un précipité de soufre et d'acide titanique, tandis que la dissolution retient les oxydes de fer, manganèse, magnésium et calcium. Le précipité est reçu sur un filtre, lavé aussitôt à l'eau bouillante, puis séché et calciné. L'anhydride titanique reste, on le pèse ; il doit être bien blanc ; sinon il faudrait réduire par l'hydrogène et reprendre par l'acide azotique.

La dissolution est précipitée par le sulfure d'ammonium. Le fer et le manganèse à l'état de sulfures sont séparés de la solution contenant la chaux et la magnésie. Précipité et liqueur sont traités séparément sans difficulté.

Voici quelques résultats d'analyses.

	H. Rose	H. Rose	Rivot	Rivot
Acide titanique.....	99,26	98,59	97,60	96,41
Oxyde de fer.....	0,74	1,41	1,55	1,63
— de manganèse.	»	»	»	0,15

Ch. Friedel a employé une autre méthode : traitement par un courant de chlore et d'acide chlorhydrique gazeux pour éliminer le perchlorure de fer ; attaque du résidu par l'acide sulfurique, saturation presque complète, ébullition et séparation de l'acide titanique précipité. Dans cette opération, on peut craindre un entraînement de titane avec le fer vola-

tilisé ; il est prudent de reprendre par l'ammoniaque le perchlorure entraîné, de calciner le précipité et de renouveler le traitement[1].

ANALYSE DU SPHÈNE

Cet exemple montrera comment on peut faire la séparation de la silice et de l'acide titanique dans un mélange de silicates et de titanates renfermant de la chaux ou d'autres terres alcalines et pouvant aussi contenir de l'oxyde de fer.

Le minéral n'étant pas attaquable par les acides doit être fondu d'abord avec 3 parties de carbonate de sodium ; on traite, après refroidissement, par l'acide azotique étendu, on évapore à sec, on maintient plusieurs heures vers 90°, on reprend par le même acide étendu, on filtre et lave à l'eau bouillante. Le résidu insoluble contient l'acide titanique, la silice, un peu de chaux ; dans la dissolution azotique se trouve la plus grande partie de la chaux avec les alcalis.

On traite le résidu par l'acide azotique concentré, on évapore à sec, calcine doucement à 180° et reprend par ébullition avec une dissolution saturée d'azotate d'ammonium, pour enlever les dernières parties de chaux et d'alcalis qu'on réunit à la solution azotique.

On précipite la chaux par l'ammoniaque et l'oxalate, puis on pèse la chaux caustique.

[S'il s'agissait d'un minéral ou d'un mélange contenant de l'alumine, il faudrait traiter le résidu par l'acide azotique dilué, pour redissoudre l'alumine et laisser la silice et l'acide titanique.]

Le mélange de silice et d'acide titanique, lavé à l'eau bouillante, est calciné et pesé, P.

On le traite ensuite par l'acide sulfurique étendu d'un égal volume d'eau, en chauffant à 100° pendant vingt-quatre heures ; on laisse refroidir, on verse dans une grande masse d'eau froide et on laisse déposer la silice insoluble.

On reçoit sur un filtre, sèche, calcine et pèse SiO^2 ; on vérifie par un mauvais traitement à l'acide sulfurique et une nou-

1. *Ann. de Physique et de Chimie*, 1876, II, p. 47.

velle pesée l'absence d'acide titanique dans le résidu. Une dernière vérification consiste à traiter le résidu de silice par les acides fluorhydrique et sulfurique, de manière à volatiliser tout le silicium à l'état de SiF^4.

On réunit les liqueurs sulfuriques. On concentre, puis on précipite l'acide titanique par l'ammoniaque. On reçoit sur un filtre, sèche, sépare du filtre qu'on brûle, et pulvérise les petites masses agglomérées, pour éviter les pertes par décrépitation. On calcine lentement au moufle en creuset de platine fermé, on pèse $TiO^2 = p$.

La différence $P - p$ fait connaître le poids de SiO^2 plus exactement que la pesée directe, qui peut donner lieu à des pertes par entraînement de silice très légère.

Si le minéral renferme de l'*oxyde de fer*, il faut modifier un peu l'analyse.

Après fusion au carbonate de sodium et reprise par l'acide azotique, on évapore à sec et on reprend par l'acide azotique faible; on laisse alors insoluble une partie du fer à l'état de Fe^2O^3, qui reste encore après calcination très modérée des azotates à 180° et reprise par l'azotate d'ammoniaque; par conséquent, après calcination au rouge, on pèse ensemble TiO^2, SiO^2, $Fe^2O^3 = P'$.

On soumet à la réduction par l'hydrogène, puis on traite par l'acide sulfurique étendu et chaud; la silice reste seule insoluble (on le vérifie comme précédemment).

La dissolution est concentrée s'il est nécessaire, presque neutralisée par l'ammoniaque, additionnée d'hyposulfite de sodium, puis portée à l'ébullition. L'acide titanique précipité est recueilli sur un filtre pour être calciné et pesé; le fer est transformé en sulfure insoluble par addition de sulfure d'ammonium dans la liqueur filtrée et on achève le dosage.

Voici la composition de quelques échantillons :

	Piémont (Marignac)	Arendal (Rosales)	Grenville (Hunt)	Piémont (Delesse)
Silice	32,26	31,20	31,83	30,40
Acide titanique	38,57	40,92	40,00	42,00
Chaux	27,65	22,25	28,31	24,30
Oxyde de fer	0,76	5,06	»	»
Oxyde de manganèse	0,76	»	»	3,60

ANALYSE DE L'ILMÉNITE

L'ilménite peut être représentée par l'une des formules $(Ti, Fe)^2O^3$ (Friedel) ou $FeOTiO^2$ (T. Kœnig et A. von den Pfordten), c'est-à-dire qu'elle est considérée, soit comme un sesquioxyde de titane et de fer, où ces deux éléments pourraient se remplacer dans des proportions diverses, soit comme un titanate ferreux, renfermant souvent un peu de manganèse et de magnésium. Elle présente, en réalité, une grande variété de composition. On la trouve dans les terrains anciens et volcaniques, et dans les sables provenant de ces terrains (côtes de la Méditerranée voisines des Maures et de l'Esterel) ; elle est souvent mêlée irrégulièrement à des minerais de fer oligiste, des minerais magnétiques, des fers carbonatés lithoïdes du terrain houiller, et même des minerais oolithiques.

Elle est difficilement attaquée par l'acide chlorhydrique concentré, mais bien par l'acide sulfurique et le bisulfate d'ammonium. L'hydrogène au rouge réduit complètement les oxydes de fer qui sont simplement mélangés, et imparfaitement les oxydes combinés à l'acide titanique.

On prend 3 grammes de minerai parfaitement porphyrisé, on les soumet à l'action de l'hydrogène pur et sec pendant deux heures, un peu au-dessus du rouge sombre. On laisse refroidir dans le courant gazeux et on traite par l'acide chlorhydrique très étendu, qui dissout tout le fer métallique provenant de l'oxyde mélangé et une partie des oxydes de fer et de manganèse, de la chaux et de la magnésie du minéral lui-même.

Le but de cette opération, en quelque sorte préliminaire, est d'enlever le plus possible du fer pour rendre la suite de l'analyse plus facile. Elle peut être remplacée plus ou moins avantageusement par une digestion du minéral porphyrisé dans le sulfure d'ammonium, suivie de décantation et attaque par l'acide chlorhydrique étendu.

La partie insoluble à traiter contient de l'acide titanique, des oxydes de fer et de manganèse combinés, de la chaux, de

la magnésie, du quartz; on la recueille sur un filtre, sèche, calcine et pèse. On la traite ensuite successivement par l'acide sulfurique étendu d'un égal volume d'eau, puis par le bisulfate d'ammonium.

1° Dans une fiole ou une capsule, on fait chauffer à 100° pendant deux jours avec de l'acide sulfurique un peu étendu ; on laisse refroidir et on fait passer avec précaution, par très petites quantité à la fois, dans un grand volume d'eau froide, acidulée d'avance par un peu d'acide sulfurique. On empêche, de cette manière, l'échauffement jusque vers 100°, qui pourrait donner lieu à une précipitation partielle d'acide titanique.

La liqueur claire contient presque tout l'acide titanique, les oxydes de fer et de manganèse, la chaux et la magnésie.

La partie insoluble est formée de quartz et de fer titané inattaqué; on filtre, lave à l'eau froide, sèche, calcine et pèse la partie insoluble P.

2° La matière insoluble est placée dans un creuset de platine avec 8 à 10 parties de *bisulfate d'ammonium* et chauffée au rouge sombre seulement, de manière à ne donner ni vapeurs abondantes, ni projections. On s'arrête avant la disparition des vapeurs sulfuriques blanches.

Le creuset refroidi est plongé dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique et on laisse digérer vingt-quatre heures à une douce chaleur. On filtre, lave à l'eau froide, sèche, calcine et pèse le résidu P′.

On examine à la loupe. Si l'on voit que ce résidu ne renferme que du quartz, on n'a plus à s'en occuper. Si l'on reconnaît qu'il contient encore du fer titané ou s'il y a incertitude, on recommence l'attaque au bisulfate d'ammonium, et cela jusqu'à ce que l'aspect ne laisse plus de doute ou que le poids soit invariable. On a donc le poids du quartz resté seul.

Les liqueurs sulfuriques des deux opérations sont réunies : elles sont très étendues et contiennent beaucoup d'acide sulfurique et de bisulfate d'ammonium. On y fait passer un courant rapide d'hydrogène sulfuré et on sature par l'ammoniaque. On

précipite ainsi tout l'acide titanique, avec des sulfures de fer et de manganèse et un peu de chaux et de magnésie ; la liqueur sulfhydratée contient la plus grande partie de la chaux et de la magnésie.

La chaux étant en très petite proportion dans une liqueur très étendue, on n'a pas à craindre qu'il se dépose du sulfate de calcium ; mais il peut y avoir un peu des deux terres alcalines entraînées par l'acide titanique ; on lave le précipité par décantation à l'eau tenant un peu de sulfure d'ammonium, puis à l'eau pure. Le précipité se dépose chaque fois très lentement.

La liqueur sulfhydratée est évaporée lentement, concentrée, acidulée par l'acide chlorhydrique, puis filtrée; on précipite successivement la chaux et la magnésie par l'oxalate d'ammonium et le phosphate de sodium.

Les précipités, très impurs dans une pareille liqueur, sont redissous séparément par l'acide azotique étendu. On conserve ces solutions azotiques pour y ajouter plus tard la chaux et la magnésie entraînées avec l'acide titanique et les sulfures de fer et de manganèse.

Ce dernier précipité, lavé par décantation et resté dans la fiole, est mis en suspension dans l'eau et traité par un courant de gaz sulfureux pur, qui dissout rapidement les sulfures de fer et de manganèse à l'état d'hyposulfites, la chaux et la magnésie à l'état de bisulfites et laisse insoluble l'acide titanique, pourvu qu'il soit bien exempt d'acide sulfurique.

Aussi se hâte-t-on de filtrer, pour éviter l'action de l'air sur l'acide sulfureux. On lave avec une solution de chlorure d'ammonium. On sèche et on calcine d'abord dans une capsule de porcelaine, à cause du soufre mélangé à l'acide titanique, puis, pour finir, dans une capsule de platine au rouge. On pèse TiO^2.

Dans le cas où TiO^2 serait impur, coloré par des oxydes de fer et de manganèse, il faudrait purifier par réduction à l'hydrogène et traitement à l'acide chlorhydrique, et réunir la liqueur à la solution sulfureuse contenant (Fe, Mn, Ca, Mg).

On chauffe cette solution additionnée, s'il y a lieu, d'acide

chlorhydrique, pour chasser SO^2; puis on fait passer un courant d'acide sulfhydrique et on sature progressivement par l'ammoniaque. On a un précipité de sulfure de fer et de manganèse que l'on filtre, on dissout sur le filtre par HCl faible et on réunit à la liqueur de la première partie de l'analyse pour doser le fer et le manganèse.

La liqueur sulfhydratée, qui renferme la chaux et la magnésie de la dernière opération, est réunie à la solution analogue mise à part au début de l'analyse. On y précipite la chaux, puis la magnésie par l'oxalate d'ammonium et le phosphate de sodium.

On redissout ces précipités impurs séparément dans l'acide azotique et on réunit aux liqueurs azotiques correspondantes conservées précédemment.

On précipite la chaux par l'oxalate et on la dose à l'état de $CaSO^4$; on dose la magnésie sous forme de $Mg^2P^2O^7$.

Nous donnons, à titre d'exemples, quelques analyses d'ilménite dues à Kobell (1, 2, 3) et à Mosander (4, 5).

	Gastein	Aschaffenburg	Egersund	Ilmen	Arendal
Acide titanique.....	59,00	14,16	43,24	46,92	24,19
Protoxyde de fer.....	36,00	10,04	27,91	37,86	19,90
Sesquioxyde de fer....	4,25	75,00	28,66	10,74	53,01
Oxyde de manganèse..	1,65	0,80	»	2,73	»
Chaux.....	»	»	»	»	0,33
Magnésie.....	»	»	»	1,14	0,68

DOSAGE DU TITANE DANS LES MINERAIS DE FER

De 5 à 10 grammes du minerai porphyrisé sont attaqués par un excès d'acide chlorhydrique concentré en présence de 1 à 2 grammes de phosphate d'ammonium (Arnold).

Après évaporation à sec maintenue quelque temps vers 150°, on reprend par l'acide chlorhydrique, on sépare par filtration le résidu insoluble, qui contient tout l'acide titanique à l'état de phosphotitanate de fer. Ce résidu calciné est fondu dans une capsule de platine avec 10 à 15 grammes de carbonate de potassium. Une fusion maintenue dix minutes, suivie d'une reprise

par une solution de potasse étendue et chaude et d'une filtration, permet la séparation de l'aluminate et du phosphate solubles d'avec le titanate de potassium et l'oxyde de fer. La calcination du résidu est accompagnée d'un traitement par le bisulfate de potassium, et l'on termine comme dans l'analyse des basaltes exposée ci-dessous.

DOSAGE DU TITANE DANS LES BASALTES
LES TRAPPS OU LES PRODUITS DE LEUR DÉCOMPOSITION DANS LE SOL

Les basaltes et les trapps renferment souvent un peu d'acide titanique[1]. Il peut s'y trouver aussi une certaine quantité d'acide phosphorique qui en rend le dosage plus difficile, parce qu'il tend à former un phosphotitanate de fer insoluble, comme l'a signalé Arnold.

On peut alors opérer de la manière suivante[2] :

On prend 2 grammes de la roche en poudre; on fond, s'il est nécessaire, avec 3 parties de carbonate de sodium ; puis on traite par l'acide chlorhydrique et, quand l'attaque paraît complète, on ajoute 1/2 gramme environ de phosphate d'ammonium dissous dans un peu d'eau; on évapore à sec dans la capsule, et on maintient quelque temps à 100° ; on reprend par l'acide chlorhydrique dilué, qui dissout les oxydes et laisse insoluble le phosphotitanate de fer avec la silice ; on lave bien avec HCl très étendu et chaud, puis à l'eau froide. On sèche le résidu sur le filtre, on calcine au creuset de platine, on mélange avec 10 parties environ de carbonate de potassium, on fond et on reprend par l'eau bouillante, qui enlève tout l'acide phosphorique à l'état de phosphate alcalin.

Après lavage à l'eau chaude, on sèche et calcine le résidu, on le mélange avec 6 parties de bisulfate de potassium, on fond au rouge pendant une demi-heure et on traite, après refroidis-

1. J. Morgan, *Chem. News*, 19 mai 1897; — *Ann. de Ch. anal.*, 1897, p. 272.
2. Apjohn en a trouvé, dans des roches de ce genre, 0,70-1,58 0/0; *S. Ch.*, 1873: Roussel, de 0,73-2,74; *S. Ch.*, 1874.

sement, par 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et 50 centimètres cubes d'acide sulfureux, on filtre et lave à l'eau chaude. On ajoute enfin à la liqueur filtrée et étendue 20 grammes d'acétate de sodium en solution et 1/6 de son volume d'acide acétique, et on fait bouillir quelques minutes. Le précipité obtenu et filtré, lavé à l'eau un peu acétique, séché, calciné, pesé, est du bioxyde de titane pur : TiO^2.

1 de TiO^2 correspond à 0,61 de Ti.

TANTALE

Ta = 182

ÉTAT NATUREL. — PRINCIPAUX COMPOSÉS

Cet élément a été découvert presque simultanément par Hatchett, en Colombie (1801), et par Eckeberg, en Suède (1802); Wollaston démontra, en 1809, l'identité des deux radicaux, désignés par les noms de *columbium* et de *tantale*. Celui-ci fut adopté à la suite des travaux de Berzélius sur les tantalites de Suède. Il y eut longtemps confusion de ses propriétés avec celles du niobium, qui se trouve ordinairement dans les mêmes minéraux; la distinction nette n'a été faite que par les beaux travaux de Marignac [1].

Le *tantale* a été obtenu sous la forme d'une poudre noire, de poids spécifique = 10,78, par l'addition d'un métal alcalin, potassium ou sodium, sur le fluotantalate du même métal au rouge. En employant l'aluminium comme réducteur, on a produit un alliage de tantale et d'aluminium Al^3Ta à 70,5 0/0 de tantale ($d = 7,02$).

Les principaux composés sont:

$TaCl^5$, seul *chlorure* connu ; il est produit par l'action du chlore sec et privé d'air sur un mélange intime d'anhydride tantalique et de charbon ; il est cristallin, jaune, fusible, bouillant à 242°, fumant à l'air, décomposé par l'eau en donnant de l'acide tantalique et de l'acide chlorhydrique ; il forme avec

1. *Archives des Sciences de Genève*, 1866 et 1867 ; — *Ann. de Ph. et de Ch.*, t. IX.

l'acide chlorhydrique une solution trouble, qui se prend ensuite en gelée; après ébullition et dilution par l'eau, on a une solution opaline, qui fournit un précipité abondant avec l'acide sulfurique.

TaF^5, seul *florure* connu et seulement en dissolution; il se produit par l'action de l'acide fluorhydrique sur l'acide tantalique hydraté. Il s'unit avec divers fluorures métalliques pour former des *fluotantalates* $TaF^5.2MF$, qui sont cristallisés et généralement assez solubles dans l'eau. On ne connaît qu'un fluoxytantalate d'ammonium, qui est peu stable.

TaS^2, seul *sulfure* connu.

Ta^3Az^5 et TaAz, produits l'un par l'action du gaz ammoniac sec sur le chlorure de tantale, l'autre par calcination du premier au rouge blanc.

Composés oxygénés.

Ta^2O^5, *anhydride tantalique*, obtenu pur en décomposant par l'acide sulfurique le fluotantalate de potassium, évaporant à sec, calcinant à 400° et lavant. C'est une poudre blanche, qui devient jaune à chaud; elle est insoluble et infusible aux températures du laboratoire.

La densité varie de 7,35 à 8,01 et même 8,25, selon le mode de préparation.

Par décomposition du chlorure de tantale par l'eau, il se fait un hydrate amorphe ou cristallin qui, séché à l'air, est $Ta^2O^5.2H^2O$.

Cet *acide tantalique* se convertit avec incandescence en anhydride par calcination.

Il paraît exister d'autres hydrates.

L'acide tantalique peut former quelques combinaisons avec les acides ; mais il s'unit surtout aux bases pour donner des tantalates; il est dissous par l'acide oxalique et moins bien par les acides chlorhydrique et sulfurique ; il est soluble dans les alcalis.

Tantalates.

On en connaît deux groupes :

Les tantalates normaux $Ta^2O^5.M^2O$ ou $MTaO^3$ sont insolubles dans l'eau, même les tantalates alcalins. Les tantalates alcalins basiques $3Ta^2O^5.4M^2O$ sont solubles et cristallisables. Ceux-ci

se produisent par fusion de l'anhydride ou de l'acide avec les alcalis ou les carbonates à haute température; tandis que les tantalates normaux sont obtenus par calcination des sels solubles et lavage ultérieur à l'eau.

Les solutions de tantalates dans l'eau sont précipitées, mais incomplètement, par ébullition avec l'acide sulfurique étendu; les acides chlorhydrique et azotique produisent aussi des précipités; mais ceux-ci se redissolvent dans un excès d'acide en donnant une solution opaline, qui est précipitée incomplètement par l'acide sulfurique.

Le tantalate d'ammonium est à peu près insoluble dans l'eau et dans l'ammoniaque; il se produit quand on ajoute du sel ammoniac à une solution de tantalate alcalin, mais il ne peut être recueilli sur un filtre qu'après ébullition et doit être lavé avec de l'eau chargée de sel ammoniac.

Le tantalate de potassium $3Ta^2O^5.4K^2O$ s'obtient en solution claire, si l'on fond au creuset d'argent 1 partie d'anhydride tantalique avec 7 ou 8 parties de potasse pure. On reprend par une petite quantité d'eau pour enlever l'alcali en excès; on décante, puis on traite le résidu par un grand volume d'eau bouillante, qui dissout le sel en une liqueur claire. Un excès d'alcali rend le sel peu soluble; un grand excès d'eau tend à former des sels acides, qui sont peu solubles et produisent une liqueur louche.

Le tantalate de sodium $3Ta^2O^5.4K^2O$ est peu soluble dans l'eau; sa dissolution est toujours laiteuse; il est tout à fait insoluble dans un liquide contenant un excès de soude. La solution dans l'eau pure est également précipitée par un courant d'acide carbonique. Les précipités ainsi produits ont à peu près la composition : $Ta^2O^5.Na^2O$. L'acide sulfureux précipite de l'acide tantalique pur : $Ta^2O^5.2H^2O$.

Les solutions de tantalates alcalins donnent des tantalates insolubles de baryum, strontium, calcium, plomb, par double décomposition avec des sels de ces métaux.

Lorsqu'on fait fondre des tantalates alcalins desséchés avec 8 ou 10 parties de bisulfate d'ammonium au creuset de pla-

tine et qu'on reprend par l'eau bouillante la matière refroidie, on dissout l'alcali à l'état de sulfate et on laisse une combinaison d'acide tantalique et d'acide sulfurique, qui reste bien insoluble dans l'eau.

Caractères distinctifs du tantale. — L'acide tantalique ne fournit pas de caractère distinctif au chalumeau. Il ne se réduit dans aucun cas et ne fournit aucune coloration avec le borax ou le sel de phosphore. Il forme avec ces réactifs des perles incolores et transparentes, et, avec le carbonate de sodium, une perle opaque.

L'acide tantalique hydraté est dissous par l'acide fluorhydrique, et forme avec le fluorure de potassium de fines aiguilles de fluotantalate de potassium, très peu solubles dans l'acide fluorhydrique. C'est un des meilleurs caractères.

Les tantalates dissous forment avec l'acide azotique ou l'acide chlorhydrique un précipité blanc, soluble dans un excès d'acide ; mais la solution opaline est précipitée en blanc par l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, la potasse et le sulfure d'ammonium.

Les solutions acides ne prennent aucune coloration bleue en présence du zinc métallique. (Voir t. I, p. 180 et 341.)

DOSAGE DU TANTALE

Ce dosage se fait ordinairement à l'état d'anhydride tantalique Ta^2O^5, qui contient 82 0/0 de son poids de tantale.

Quelquefois on pèse le fluotantalate de potassium $TaF^5.2KF$, dont 100 parties correspondent à 55,35 de Ta^2O^5.

Acide tantalique seul.

Supposons qu'il se trouve en dissolution dans une liqueur faiblement alcaline.

On y verse un léger excès d'acide sulfurique, puis on chauffe et on maintient à l'ébullition pendant plusieurs heures. On décante la liqueur claire et on s'assure, en prolongeant l'ébullition plusieurs heures encore, si elle ne donne aucun préci-

pité, qu'il faudrait ajouter au premier. On lave à plusieurs reprises par décantation à l'eau bouillante.

Le précipité peut être ainsi purifié du sulfate de potassium dont il était imprégné ; mais il reste du *tantalate acide de potassium* qu'on ne peut ainsi décomposer.

Il faut alors recevoir sur un filtre le précipité bien lavé, sécher à 100°, puis détacher du papier qu'on brûle et chauffer le précipité et les cendres du filtre dans un creuset de platine au rouge avec 4 ou 5 parties de bisulfate d'ammonium. Après refroidissement, on traite par l'eau bouillante, qui dissout totalement le sulfate de potassium et laisse la combinaison insoluble d'acide tantalique et d'acide sulfurique. On filtre, lave, sèche, brûle le filtre séparé et calcine au rouge presque blanc pendant une heure, dans un creuset de platine, placé dans un creuset de terre garni intérieurement de magnésie ou d'alumine. Cette opération se fait dans un four de calcination. On pèse après refroidissement dans le creuset. On chauffe de nouveau aussi longtemps et plus fortement encore que la première fois, et on recommence au besoin jusqu'à ce que deux pesées donnent le même résultat.

Le poids obtenu correspond alors à celui de l'anhydride tantalique pur.

Acide tantalique et silice.

Supposons maintenant que la liqueur renferme à la fois du *tantalate* et du *silicate* de potassium. On opère comme précédemment en ajoutant un certain excès d'acide sulfurique. Il reste une partie de la silice dissoute, mais une partie au moins de la silice se trouve avec l'acide tantalique dans le précipité et l'accompagne dans la série des opérations que nous avons indiquées.

On pèse donc ensemble, après calcination au rouge, l'acide tantalique et la silice entraînée.

On place dans une capsule de platine, et on traite par l'acide fluorhydrique et l'acide sulfurique, de manière à expulser la totalité de la silice à l'état de fluorure de silicium. Il reste la

combinaison sulfurique de l'acide tantalique, qu'on fait passer dans un petit creuset de platine et qu'on calcine au rouge très vif pour avoir le poids de Ta^2O^5.

On considère la perte de poids comme se rapportant à la silice entraînée. On cherche d'ailleurs la seconde partie de la *silice* dans la liqueur sulfurique, en évaporant à sec lentement au rouge sombre, et, quand les vapeurs sulfuriques ont presque disparu, reprenant par l'acide sulfurique très étendu et lavant bien à l'eau bouillante. On pèse SiO^2.

Le dosage peut-être un peu inexact, soit à cause des pertes possibles d'acide tantalique dans le traitement par l'acide fluorhydrique, soit à cause de la grande difficulté de chasser exactement au même degré l'acide sulfurique dans les deux opérations.

Acide tantalique et acide titanique.

Voir au dosage du niobium (p. 715).

MINÉRAUX DU TANTALE

Les minéraux du tantale sont peu nombreux, assez rares et de composition très complexe. L'acide tantalique y est combiné aux oxydes de fer, de manganèse, de cérium, d'yttrium, de zirconium et de calcium. Il n'est pas rare d'y rencontrer du bioxyde d'étain, du wolfram, du fer titané, de la pechblende, de la cryolite, etc.

La *tantalite* est un tantalo-niobate de fer et de manganèse, avec traces d'étain, où domine l'acide tantalique (50 à 76 0/0) avec de l'acide niobique (30 à 7 0/0) et de l'oxyde ferreux (15 0/0). Elle se rencontre en cristaux prismatiques d'un vif éclat, à aspect presque métallique, d'un noir de fer. Elle se trouve dans les granites, quelquefois associée à l'émeraude ou à l'oxyde d'étain à Kimito (Finlande), à Fahlun et Brodbo (Suède), à Chanteloube près Limoges, à Ildefonso (Espagne). Densité, 7 à 8; dureté, 6 à 6,5; fragile, poussière rouge brun ou noir. Inattaquable aux acides. Contient de 66 à 85 0/0 de Ta^2O^5.

Dans la *manganotantalite*, le manganèse domine sur le fer.

La *néotantalite* en petits cristaux octaédriques d'un jaune clair trouvée dans les kaolins des Colettes et d'Échassières (Allier) par Termier [1] présente une composition analogue avec quelques centièmes d'alcalis et d'eau.

La *columbite* ou *niobite* est un niobo-tantalate de fer et de manganèse, où domine l'acide niobique ; elle forme des cristaux isolés ou groupés d'un noir métallique, souvent irisés. Existe dans les roches anciennes, granite ou pegmatite, à Rabenstein (Bavière), à Chanteloube (Haute-Vienne), à Tammela (Finlande), etc. Densité de 5,4 à 6,5; dureté, 6 ; poussière rouge foncé ou noire. Partiellement décomposée par l'acide sulfurique. Contient environ 68 0/0 de Ta^2O^5.

On donne parfois le nom de *baïérine* à tout le groupe des tantalites et des niobites.

L'*yttrotantalite*, tantalo-niobate d'yttrium et de calcium, avec acide tungstique, oxydes de fer et d'uranium; exceptionnellement en cristaux tabulaires, ordinairement en masses amorphes noires, brunes ou jaunes; d'un éclat vitreux ; trouvée à Ytterby, à Kararfvet, à Finbo, à Brodbo près Fahlun (Suède), avec feldspath rouge, quartz, albite, grenat, mica et pyrophysalite. Densité de 5,4 à 5,9; dureté, 5 à 5,5. Inattaquable aux acides. Contient de 50 à 60 0/0 de Ta^2O^5.

Analyse des minéraux du tantale

Supposons un minéral complexe ne renfermant pas de niobium, mais seulement du tantale, de l'yttrium, du zirconium, du fer ou du manganèse, de l'étain et du tungstène, et suivons la marche générale des opérations, en nous occupant spécialement du dosage de l'acide tantalique.

On opère sur 2 grammes de minéral bien porphyrisé.

On fait fondre d'avance dans un assez grand creuset de platine 10 à 20 grammes de bisulfate de potassium; quand on a obtenu la fusion tranquille, on laisse refroidir et on ajoute

1. *Bull. Soc. fr. de minéralogie*, 1902.

le tantalate. On chauffe très lentement jusqu'au rouge, en agitant avec la spatule. Il faut une heure au moins pour que toute la matière soit bien fondue et limpide.

Après refroidissement, on reprend par l'eau qui dissout les sulfates simples ou doubles de potassium, fer, manganèse, zirconium, yttrium, dont nous ne suivrons pas ici la séparation. Elle laisse insolubles : l'acide tantalique combiné à de l'acide sulfurique, l'oxyde d'étain, l'acide tungstique et une partie des oxydes de fer et de manganèse provenant de la décomposition des sulfates au rouge, malgré l'excès de bisulfate alcalin.

La partie insoluble, bien lavée à l'eau bouillante, est mise en digestion dans du sulfure d'ammonium pendant vingt-quatre heures au moins, en agitant fréquemment. Les sulfures de fer et de manganèse restent insolubles, mêlés à de l'acide tantalique non altéré. Ce réactif dissout assez facilement l'acide tungstique et difficilement l'oxyde d'étain. On filtre.

On traite sur le filtre par de l'acide chlorhydrique étendu, qui dissout les sulfures ; on lave avec de l'eau, sèche et calcine au rouge.

La combinaison d'anhydrides tantalique et sulfurique doit être blanche, s'il n'y a pas d'oxydes retenus. On doit alors calciner très fortement avec les précautions indiquées, et on pèse Ta^2O^5 pur.

Si le produit de la première calcination est brun rougeâtre, il faut le purifier. Pour cela on chauffe au rouge sombre dans le creuset de platine avec 4 à 5 parties de bisulfate d'ammonium ; après refroidissement, on traite par l'eau et le sulfhydrate, pour former des sulfures de fer et de manganèse, puis par l'eau et l'acide chlorhydrique pour enlever tout à fait ces sulfures ; on peut alors calciner au rouge très vif et on obtient Ta^2O^5 blanc et pur.

La matière, même blanche, pourrait retenir de l'oxyde d'étain, qui est blanc et n'est pas facilement transformé et dissous par le sulfhydrate. Pour le rechercher, on réduit par l'hydrogène sec et pur un peu au-dessus du rouge sombre, puis on dissout par l'acide chlorhydrique étendu, à une douce chaleur, l'étain

métallique. L'acide tantalique est alors lavé, séché et calciné. On pèse Ta^2O^5.

L'acide tantalique est ordinairement mêlé d'acide niobique, qui joue un rôle semblable dans les minéraux et se conduit de même à l'analyse. On les sépare à la fin en les transformant en fluotantale et fluoxyniobate de potassium, suivant la méthode donnée par Marignac (Voir p. 714 et 720).

NIOBIUM

Nb = 94

ÉTAT NATUREL. — PRINCIPAUX COMPOSÉS

Wollaston avait remarqué que certains échantillons de columbite, venant de Bodenmaïs (Bavière), du Groenland et du Connecticut (Amérique du Nord), étaient moins denses que les tantalites de Suède [$d = 5,35$ à $6,13$ pour les columbites du Groenland, au lieu de 7,85 pour la tantalite de Kimito (Finlande)]. D'autre part, Gustave Rose avait signalé l'isomorphisme de ces columbites avec le wolfram. Henri Rose fit (de 1842 à 1862) l'étude approfondie de ces minéraux et y découvrit le *niobium*, élément qui présente avec le *tantale* de grandes analogies.

Il fit connaître quelques composés du niobium ; mais il n'opéra pas toujours sur des composés purs, et les caractères qu'il indiqua ne sont pas tous exacts. En 1864, Marignac parvint à séparer les acides du niobium et du tantale et à les distinguer nettement, en les traitant par l'acide fluorhydrique et formant des composés de leurs fluorures avec le fluorure de potassium. Il fut conduit à rectifier les observations d'Henri Rose et à modifier les formules qui avaient été attribuées à ces acides. Les recherches de H. Deville et Troost sur les chlorures de niobium vinrent confirmer depuis les conclusions de Marignac.

Roscoë a obtenu le niobium métallique pur en faisant passer dans un tube de verre chauffé au rouge des vapeurs de chlorure $NbCl^5$ mêlées d'hydrogène absolument sec et pur ; le

métal, débarrassé des dernières parties de chlore par l'hydrogène à deux reprises, ne retient que des traces de celui-ci. Il forme une croûte brillante, d'un gris d'acier. Ce métal brûle à l'air et se transforme par calcination en anhydride niobique après avoir donné un oxyde intermédiaire bleu.

On connaît plusieurs composés oxygénés :

1° Un *sous-oxyde* Nb^2O^2, en poudre brune, obtenu par l'action du sodium sur le fluoxyniobate alcalin ;

2° Un *oxyde intermédiaire*, mal déterminé, produit par réduction à l'aide du zinc d'une dissolution d'acide niobique, qui devient d'abord bleue, puis brune, et ensuite addition d'ammoniaque, qui donne un précipité brun ;

3° Un *oxyde* Nb^2O^4, en poudre noire à reflets bleus, produit de la réduction de l'acide niobique par l'hydrogène au rouge ;

4° L'*acide niobique* $Nb^2O^5.nH^2O$, obtenu en décomposant par l'eau le chlorure de niobium ou l'oxychlorure et saturant l'acide chlorhydrique formé par le carbonate d'ammonium pour précipiter l'acide dissous ; on peut aussi le préparer en décomposant par l'acide sulfurique étendu la dissolution d'un niobate alcalin ou en décomposant un fluorure par l'acide sulfurique ; car cet acide forme avec l'acide niobique, comme avec l'acide tantalique, un composé insoluble dans tous les acides, que la chaleur ne décompose qu'au rouge blanc.

L'acide niobique est blanc laiteux, soluble dans les alcalis et dans HCl. Chauffé, il devient anhydre, jaune et comme incandescent ; l'*anhydride* est blanc après refroidissement et insoluble dans les acides ; $d = 4,37$ à $4,53$. Fondu avec les alcalis ou les carbonates alcalins, il se transforme en niobate alcalin soluble.

En soumettant à l'action du *chlore* un mélange d'anhydride niobique Nb^2O^5 et de charbon, on obtient souvent à la fois : du *pentachlorure de niobium* $NbCl^5$, qui est jaune, fusible à 194°, se volatilise à 240°,5, mais éprouve déjà un peu de sublimation à 125°, et de l'*oxychlorure de niobium* $NbOCl^3$, blanc, en aiguilles soyeuses qui ne fondent pas et ne se volatilisent qu'à 400°. Sainte-Claire Deville et Troost l'ont obtenu en faisant passer

de la vapeur de $NbCl^5$ sur de l'acide niobique Nb^2O^5. (On n'obtient rien de semblable avec l'acide tantalique, dont on ne connaît pas d'oxychlorure).

Le *trichlorure* $NbCl^3$ se produit lorsqu'on fait passer le pentachlorure à travers un tube chauffé. Il se dépose en croûte cristalline noire. Indécomposable par l'eau et l'ammoniaque, il est transformé en acide niobique par l'acide azotique.

Marignac, en dissolvant l'acide niobique dans l'acide fluorhydrique et ajoutant du fluorure de potassium, a obtenu plusieurs *fluoxyniobates* cristallisés. Le plus stable d'entre eux est $NbOF^3.2KF+2H^2O$; un excès de HF donne un *fluoniobate* $NbF^5.2KF$. Il est utile de remarquer que l'acide tantalique ne forme que du *fluotantalate* $TaF^5.2KF$ et que celui-ci est peu soluble dans l'eau acidulée par l'acide fluorhydrique, tandis que le fluoxyniobate de potassium y est très soluble. L'acide sulfurique précipite l'acide niobique d'une dissolution de fluorure.

Caractères distinctifs.

Les combinaisons de l'acide niobique avec les alcalis ou ses dissolutions dans les acides ont les plus grandes analogies de propriétés avec celles de l'acide tantalique.

Il forme également des combinaisons stables et insolubles avec l'acide sulfurique, et peut être isolé de même des autres corps par l'action du bisulfate de potassium au rouge. Ce caractère est utilisé dans l'analyse des minéraux du niobium, aussi bien que pour ceux du tantale (Voir p. 701).

Pour distinguer les deux éléments, on peut se fonder sur les différences suivantes :

1° L'acide niobique devient *jaune* à chaud ; après calcination, $d = 4,37$ à $4,53$.

L'acide tantalique est *blanc* à chaud; après calcination, $d = 7,6$ à $8,0$.

2° L'*acide fluorhydrique* dissout l'acide niobique, soit hydraté, soit après fusion avec le bisulfate de potassium.

La dissolution, additionnée de fluorure de potassium, donne,

s'il y a grand excès d'acide fluorhydrique, du *fluorure double* de niobium et de potassium ($NbF^5.2KF$) ou, s'il y en a moins, de l'*oxyfluorure* ($NbOF^3.2KF + H^2O$). L'oxyfluorure est soluble dans 13 parties d'eau à 15°; il se dépose en lamelles cristallines. Dans les mêmes conditions, il se fait toujours un fluorure double avec le tantale ($TaF^5.2KF$). Ce composé est peu soluble dans l'eau (1 partie pour 155 à 160 parties d'eau acidulée par HF); il forme de fines aiguilles caractéristiques (Marignac).

3° Le *chlore sec* agissant au rouge sur un mélange intime de Nb^2O^5 ou de Ta^2O^5 avec du charbon, donne : avec le premier, du chlorure jaune fusible et volatil $NbCl^5$ et de l'oxychlorure blanc infusible et peu volatil $NbOCl^3$; avec le second, seulement du chlorure jaune fusible et volatil $TaCl^5$.

4° Si l'on dissout un niobate alcalin par l'acide chlorhydrique et si l'on ajoute de l'acide sulfurique étendu et du zinc métallique, on voit se produire une belle *coloration bleue;* par contact prolongé avec le zinc, il peut se faire une liqueur brune. Ces colorations distinguent l'*acide niobique* de l'acide *tantalique*, qui n'en donne aucune lorsqu'il est pur.

La coloration bleue ne se manifeste pas, si l'on a ajouté du fluorure alcalin à la liqueur, ce qui différencie bien l'acide *niobique* de l'acide *titanique*.

Au chalumeau, le sel de phosphore dissout aisément l'acide niobique en une perle incolore à la flamme oxydante. A la flamme intérieure, la perle prend une *teinte violette*, *bleue* ou *brune* suivant la proportion d'acide niobique.

Si l'on introduit du *sulfate de fer*, la perle obtenue au feu réducteur est *rouge*.

DOSAGE DU NIOBIUM

Le dosage du niobium peut se faire comme celui du tantale; en partant d'une solution alcaline de niobate, que l'on acidule par l'acide sulfurique et que l'on précipite à l'ébullition.

Les mêmes précautions que celles indiquées pour le tantale devront être observées (p. 706).

100 de Nb^2O^5 correspondent à 70 de Nb.

Séparation de l'acide tantalique ou niobique et de l'acide titanique.

On peut profiter, pour la séparation de ces oxydes, de la différence de volatilité du chlorure de titane et des chlorures de tantale et de niobium dans un courant de chlore sec. Le chlorure de titane $TiCl^4$ bout à 136°, d'après les expériences de Dumas ; le chlorure de tantale $TaCl^5$ bout à 242°, $NbCl^5$ distille à 242°, $NbOCl^3$ vers 400°, d'après Deville et Troost.

Le mélange des hydrates calcinés (ou le minéral qui contient les oxydes en poudre fine) est intimement mêlé avec 4 parties de charbon de sucre et soumis successivement à l'action de gaz carbonique sec et à celle de chlore sec dans une nacelle placée à l'intérieur d'un tube de verre, dont on peut chauffer la première partie à température assez bien réglée.

Si l'on a complètement évité l'air et l'humidité, pour empêcher la formation d'oxychlorure de titane en lamelles mordorées, peu volatiles, il se sublime du chlorure de titane accompagné d'un peu de chlorures de tantale et de niobium ; en maintenant la seconde partie du tube de verre à une température comprise entre 180 et 200°, on fait passer tout le chlorure de titane, seul entraîné par le courant lent de chlore, dans la dernière partie du tube de verre, qui porte des étranglements et des ampoules assez grandes, où il se condense.

Les chlorures et oxychlorures de tantale et de niobium restent dans le tube chauffé. On les redissout par l'acide chlorhydrique et on précipite par l'ammoniaque les deux acides, que l'on peut ensuite chercher à séparer.

La solution de chlorure de titane est, de même, décomposée par l'ammoniaque à l'ébullition ; l'hydrate est calciné et fournit le dosage du titane.

Séparation de l'acide tantalique et de l'acide niobique.

Lorsque l'on est assuré de l'absence d'acide titanique, ou lorsque ce dernier a été séparé par la méthode ci-dessus, on

peut faire la séparation des deux acides tantalique et niobique en suivant la méthode donnée par H. Rose.

On fond le mélange des deux acides (ou des anhydrides) avec de la soude caustique au creuset d'argent; on traite la matière refroidie par l'eau, et, après décantation de la solution alcaline, on reprend le résidu par l'eau chaude, qui dissout le niobate et le tantalate.

On remet alors, dans la liqueur aqueuse, une partie de l'eau mère alcaline, sans aller jusqu'à la précipitation; on fait arriver un courant de gaz carbonique, par lequel on précipite les deux sels, le tantalate et le niobate de sodium.

Le dépôt est soumis à l'ébullition avec des solutions étendues de soude et ensuite de carbonate de sodium, afin de séparer l'un de l'autre le niobate soluble et le tantalate insoluble.

Celui-ci est fondu avec du bisulfate de potassium et traité par l'eau, qui laisse insoluble l'acide tantalique.

Le niobate est acidulé par l'acide sulfurique et soumis à une longue ébullition, qui précipite l'acide niobique.

Cette méthode ne convient pas, lorsqu'il y a de l'acide titanique; car le niobate de sodium cesse d'être soluble, s'il est mêlé de titanate, surtout en forte proportion; d'autre part, il est beaucoup plus difficile aussi, en présence de l'acide titanique, de précipiter l'acide niobique par l'ébullition dans l'eau avec un peu d'acide sulfurique. Il faut alors recourir à la transformation en chlorures que nous avons décrite plus haut (p. 712) ou en fluosels dont nous parlerons en exposant l'analyse des minéraux : niobites et tantalites (p. 718).

MINÉRAUX DU NIOBIUM

Les minéraux du niobium sont presque toujours tantalifères. C'est le cas des *tantalites*, *niobites* et *yttrotantalites*, que nous avons citées au sujet du tantale.

La *samarskite* est un niobate ou niobo-tantalate d'uranium, de fer et d'yttrium, erbium et cérium. On la rencontre en cristaux ou grains cristallins, présentant les formes du prisme

orthorhombique, disséminés dans des roches granitoïdes près de Miask (Oural) et dans la Caroline du Nord. Densité = 5,6 à 5,75; dureté = 5,5 à 6; poussière rouge brun foncé. Au chalumeau, elle fond sur les bords en donnant une scorie noire. La perle de borax est brune au feu d'oxydation, et devient opaque au feu de réduction; avec le sel de phosphore, la perle est, à froid, vert foncé au feu réducteur et plus claire au feu oxydant avec un grain de nitre.

La samarskite est partiellement attaquable par l'acide sulfurique concentré; la solution étendue donne avec le zinc la coloration bleue caractérisant le niobium (t. I, p. 328). Elle est lentement soluble dans l'acide chlorhydrique en donnant une liqueur verdâtre. Attaquée par le bisulfate fondu, elle forme une masse jaune qui, traitée par l'acide chlorhydrique étendu, laisse un résidu blanc d'acides niobique et tantalique, dont l'ébullition, en présence de zinc métallique, développe une belle couleur bleue. Les acides niobique et tantalique entrent ensemble pour 55 0/0 environ dans la composition de la samarskite.

La *fergusonite*, niobate ou niobotantalate hydraté d'yttrium et d'erbium, avec cérium, zirconium, uranium, etc.; en petits cristaux ou grains cristallins brun noir ou brun roux, qui sont des octaèdres quadratiques avec faces hémièdres. Est engagée dans le quartz au cap Farewell (Groenland); dans une roche feldspathique à Brevig et à Ytterby (Norvège). Densité = 5,8; dureté = 5,5 à 6; fragile, à cassure conchoïdale; donne une poussière brun pâle. Infusible au chalumeau, gris verdâtre sur le charbon. La perle de sel de phosphore est limpide et un peu verte aux deux feux; avec du nitre elle devient laiteuse. L'acide sulfurique à l'ébullition abandonne un résidu blanc qui devient vert bleuâtre par l'action de l'acide chlorhydrique et du zinc. La fergusonite contient de 45 à 50 0/0 d'acides niobique (43) et tantalique (2 à 6).

L'*euxénite* est un niobotitanate hydraté d'yttrium, d'erbium et d'uranium avec oxydes de fer, de cérium, de thorium, de calcium, etc.; soit en masse compacte d'un noir brillant et

d'un éclat vitreux, à cassure conchoïdale, soit en cristaux orthorhombiques. Se rencontre en Norvège près de Tvedenstrand et d'Arendal ainsi que dans la Caroline du Nord. Densité = 4,6 à 4,9; dureté = 6,5; poussière brune infusible au chalumeau. Elle donne des perles brunes avec le borax et vertes avec le sel de phosphore. Non attaquée par HCl, partiellement par H^2SO^4. La proportion des acides niobique et titanique varie de 43 à 58 0/0

L'*æschynite* est également un niobotitanate très complexe avec thorium, cérium, lanthane, yttrium, calcium et fer; prismes orthorhombiques, brun rouge foncé ou presque noirs, d'un éclat résineux, un peu translucides et jaune brun sous une faible épaisseur. Se trouve à Miask (Oural) avec zircon, mica, feldspath. Densité = 4,9 à 5,14; dureté = 5 à 6; poussière grise ou brun jaunâtre. Au chalumeau se gonfle et devient jaune brun sans fondre; donne avec le borax au feu de réduction un verre brun à chaud, presqu'incolore à froid et rouge après réduction par l'étain. Se comporte comme l'euxénite à l'égard des réactifs de voie humide. L'æschynite contient, environ 50 0/0 des deux acides niobique (30) et titanique (20).

Citons enfin les *pyrochlores*, niobates ou niobotitanates de calcium, cérium, thorium, uranium, fer, sodium et fluor. Ils présentent l'aspect de petits cristaux octaédriques ou de grains arrondis d'un brun rougeâtre; à Brevig et près de Miask. Les caractères au chalumeau varient avec la composition. La chaleur seule développe une teinte jaune, après incandescence momentanée. Plusieurs variétés sont attaquées par l'acide chlorhydrique et donnent avec l'étain une coloration bleue. Densité = 5,40 à 5,56; dureté = 5,5. De 61 à 67 0/0 des deux acides niobique et titanique.

ANALYSE DE NIOBITES ET TANTALITES

Les minéraux niobifères et tantalifères s'attaquent, en général, par l'acide sulfurique ou l'acide fluorhydrique, mais lentement et incomplètement. On peut, au contraire, les attaquer

entièrement par le bisulfate de potassium ou par le fluorhydrate de potassium, lorsqu'ils sont en poudre très fine.

L'attaque au bisulfate de potassium se fait au creuset de platine. On y introduit 4 parties de sulfate neutre de potassium et on verse par-dessus 2 parties d'acide sulfurique concentré.

On chauffe doucement jusqu'à fusion tranquille et on laisse refroidir. On répand à la surface 1 partie du minéral finement pulvérisé et on fond de nouveau. Quand la masse est devenue liquide et qu'on n'aperçoit plus de matières inattaquées, on laisse refroidir. Puis on fait bouillir avec de l'eau à plusieurs reprises pour enlever les sulfates alcalins, tandis que Nb^2O^5 et Ta^2O^5 restent insolubles, retenant de l'acide sulfurique.

On fait digérer avec du sulfhydrate d'ammoniaque à une douce chaleur dans une fiole fermée, afin de dissoudre les *acides tungstique* et *stannique*, qui se trouvent souvent dans ces minéraux et que l'on pourra séparer. [Pour le traitement d'une masse un peu importante, on réussirait mieux par fusion avec 3 parties de carbonate de sodium et 3 de soufre].

Il reste ordinairement un précipité noir contenant FeS, qu'on reçoit sur un filtre et traite par HCl ou H^2SO^4 très étendu ou mieux par une dissolution de SO^2. On dissout ainsi les sulfures FeS, MnS et on laisse les acides blancs insolubles, qu'on pèse.

Si le résidu n'est pas blanc, il faut le fondre de nouveau avec du bisulfate de potassium et renouveler l'ensemble des opérations.

Le résidu blanc est traité par les acides fluorhydrique et sulfurique; on évapore à sec pour chasser le fluorure de silicium. On redissout les acides insolubles et purifiés dans l'acide fluorhydrique concentré. On chauffe et, dans la dissolution bouillante, on ajoute peu à peu du fluorhydrate de potassium (KF.HF) dans le but de former du fluotantalate et du fluoxyniobate de potassium, qui sont très inégalement solubles (Voir p. 714). A + 15°, $TaF^5.2KF$ se dissout dans 155 fois son poids, tandis que $NbOF^3.2KF + H^2O$ se dissout dans 13 fois son poids d'eau acidulée par HFl (Marignac).

L'un et l'autre sont très solubles dans l'eau bouillante. Le fluotantalate cristallise en fines aiguilles, faciles à laver sur un filtre ; le fluoxyniobate se dépose en lamelles minces et nacrées, occupant un grand volume sur un filtre et se contractant beaucoup par dessiccation.

Cette différence d'aspect permet de reconnaître les deux éléments et de constater le degré de pureté de chacun.

On n'emploie de fluorhydrate alcalin que le quart du poids des acides, soit $0^{gr},25$ par 1 gramme, et on concentre à chaud, jusqu'à ce que la liqueur n'ait plus qu'un volume de 7 centimètres cubes pour chaque gramme des acides. Par refroidissement $TaF^5.2KF$ cristallise en aiguilles fines, tandis que $NbOF^3.2KF$ doit rester entièrement dissous ; car 0,25 de KF.HF ne donnent que $0^{gr},48$ de ce sel, qui se dissolvent à froid dans $6^{cc},25$ d'eau.

On recueille le fluotantalate sur un filtre et on lave à l'eau froide, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne se colorent plus en rouge orangé par la teinture de noix de galle.

Les eaux mères et celles du lavage sont concentrées et fournissent de nouveau des aiguilles de fluotantalate, soit seules, soit mêlées de cristaux lamellaires de fluoxyniobate qu'on redissout dans un peu d'eau froide.

On achève l'évaporation et on lave encore à l'eau froide.

La séparation n'est pas rigoureuse ; mais elle donne des résultats satisfaisants, grâce à la facilité que l'on a de reconnaître à la loupe si les acides sont assez purs.

On pèse sur filtre taré le fluotantalate séché à 100° $TaF^5.2KF$, dont 100 parties correspondent à 55,35 de Ta^2O^5.

On peut calculer l'acide niobique, si l'on a pesé ensemble les deux acides avant de les dissoudre dans l'acide fluorhydrique ; sinon on traite le fluoxyniobate par l'acide sulfurique, on évapore à sec et on calcine très fortement le résidu insoluble pour avoir Nb^2O^5.

TUNGSTÈNE

Tu = W = 184

ÉTAT NATUREL. — PRINCIPAUX COMPOSÉS

L'acide tungstique a été trouvé par Scheele, en 1781, dans un composé calcaire appelé pierre pesante ou *tungsten*, qui a reçu depuis le nom de *scheelite*. Deux chimistes espagnols, les frères d'Elhujart, retirèrent, en 1783, le même acide du *wolfram*, où il est associé aux oxydes de fer et de manganèse, et purent en extraire, par réduction avec du charbon, l'élément métallique qu'ils nommèrent le *tungstène*.

Les indices *Tu* et *W* sont empruntés, l'un au mot tungstène, l'autre au mot wolfram. Nous adopterons le dernier, qui est le plus usité et se différencie le mieux des indices d'autres éléments : Ta, Te, Tl, Th, Ti.

Le tungstène peut se préparer pur par réduction de l'acide tungstique au rouge vif au moyen de l'hydrogène. Il est alors sous la forme de poudre, qu'on a pu agglomérer et fondre dans une atmosphère d'azote au moyen de l'arc électrique (Desprez, Riche). La réduction opérée par le charbon donne un carbure. Densité variable, de 17 à 19.

Moissan a préparé le métal dans le four électrique avec un courant de 350 ampères sous 70 volts, — soit en chauffant un mélange d'acide tungstique et de charbon en quantité insuffisante pour la réduction totale, — soit en formant d'abord du tungstène légèrement carburé, qui est beaucoup plus fusible, et le refondant dans une deuxième opération en présence d'un excès d'acide tungstique.

Sa densité est de 18,7 ; exempt de carbone, il ne raye pas le verre et il se lime facilement. Il se soude sur lui-même par le martelage, comme le fer, bien au-dessous de son point de fusion.

Le tungstène seul ou allié au fer peut encore être préparé exempt de carbone en réduisant par l'aluminium l'acide tungstique seul ou mélangé d'oxyde de fer (aluminothermie).

Hallopeau a pu obtenir de petites quantités de tungstène cristallisé en aiguilles par l'électrolyse lente du paratungstate de lithium fondu.

Le tungstène peut dissoudre une grande quantité de carbone ; avec un courant de 1.000 ampères et 70 volts, Moissan a obtenu des fontes de tungstène contenant jusqu'à 18,8 0/0 de carbone.

Le tungstène ne paraît pas s'allier à divers métaux avec lesquels on a cherché à le fondre : or, platine, argent, plomb, zinc, étain, cuivre et bronze. Mais il s'allie au fer ; de petites proportions de tungstène donnent une dureté et une ténacité assez grandes à la fonte (Caron) ; ces qualités se trouvent surtout développées dans l'acier au tungstène.

Le tungstène et l'aluminium forment des combinaisons cristallisées : WAl^4, WAl^3 et W^2Al (Wœhler, Michel, Léon Guillet).

Le tungstène ne s'oxyde pas à l'air sec ou humide, à la température ordinaire ; mais, lorsqu'il est pulvérisé, il brûle au rouge en se dilatant et passant à l'état d'acide tungstique en poudre jaune. Le métal compact ou le carbure ne s'altère pas à la température du rouge dans l'air sec; mais la vapeur d'eau le transforme en un mélange verdâtre d'acide tungstique et d'oxyde inférieur bleu. Il est fortement attaqué par les alcalis et le nitre en fusion ; il se dissout aussi plus ou moins bien, suivant la concentration et la température, dans une solution alcaline.

Il est oxydé par l'acide azotique avec dégagement de vapeurs rutilantes ; mais l'insolubilité de l'acide tungstique formé arrête l'attaque. Celle-ci est plus vive avec l'eau régale ;

elle est lente par l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique.

Le chlore sec l'attaque vers 300° en formant l'hexachlorure WCl^6; en présence d'une petite quantité d'air ou d'humidité, il se forme un oxychlorure rouge $WOCl^4$, ou un oxychlorure jaune WO^2Cl^2, parfois même de l'acide tungstique WO^3.

L'hydrogène sulfuré ou le sulfure de carbone le transforme au rouge en bisulfure WS^2.

Les autres composés principaux du tungstène sont les suivants :

Chlorures. — Dichlorure WCl^2, en masse grise; tétrachlorure WCl^4, en poudre brune cristalline décomposée par l'eau en WO^2 et HCl; pentachlorure WCl^5, volatil, cristallisé en aiguilles, gris noir, décomposé par l'eau avec formation d'oxyde bleu; hexachlorure WCl^6, en cristaux d'un violet noir, en liquide rouge vers 275°, en vapeur rouge brun vers 346°; oxychlorure WO^2Cl^2, sublimé en lamelles jaunes quadrangulaires et $WOCl^4$, sublimé en longues aiguilles rouges;

Bromures. — WBr^2, WBr^5, WO^2Br^2 et $WOBr^4$;

Iodure. — WI^2;

Pas de fluorure ni d'oxyfluorure libre; mais des fluoxytungstates, obtenus en dissolvant les tungstates neutres dans l'acide fluorhydrique $WO^2F^2.2MF$ et $WO^2F^2.MF$.

Sulfures. — Bisulfure WS^2, produit noir, à éclat métallique obtenu par l'action de S ou CS^2 sur le tungstène ou par la calcination du trisulfure; trisulfure WS^3, brun presque noir, obtenu par voie humide, un peu soluble dans l'eau à froid, davantage à chaud, en formant une solution jaune; bien soluble dans les sulfures alcalins pour donner des sulfotungstates, dont la solution est jaune ou rouge. Ces sels, décomposés par HCl, donnent WS^3, qui se dissout un peu dans l'eau, insoluble dans les solutions salines.

Carbure. — W^2C, obtenu au four électrique, est d'un gris de fer, très dur, rayant le corindon, densité = 16,06. Fondu au contact du charbon, il en absorbe facilement une certaine quantité et l'abandonne en se refroidissant, sous forme de graphite. Il brûle vers 500° dans l'oxygène et s'attaque bien par l'acide

azotique et par fusion avec les carbonates et les azotates alcalins (Riche, Moissan).

On a signalé un autre carbure WC, obtenu en chauffant au blanc de l'acide tungstique avec du fer et du coke de pétrole sans produire la fusion. Poudre gris de fer, formée de petits cristaux cubiques; $d = 15,7$ (P. Williams).

Oxydes. — Bioxyde WO^2 (oxyde brun); oxyde intermédiaire W^2O^5 (oxyde bleu); anhydride tungstique WO^3 (jaune).

Bioxyde de tungstène WO^2. — Ce composé s'obtient par voie sèche, lorsqu'on réduit au rouge sombre l'acide tungstique par l'hydrogène ou par un mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone; il est alors en poudre brune ou d'un rouge de cuivre, suivant que l'acide tungstique employé était amorphe ou cristallin. Il ne s'altère pas à la température ordinaire, mais il brûle au rouge sombre comme de l'amadou, en se transformant en acide tungstique. — Il est également transformé par les acides oxydants et par les alcalis par voie sèche ou par voie humide.

Préparé par voie humide, en réduisant l'acide tungstique par le zinc et l'acide chlorhydrique, il est brun, très facilement altérable à l'air quand il est humide, assez stable quand il a été bien lavé et séché. Il est un peu soluble dans l'acide sulfurique ou chlorhydrique en donnant une dissolution pourpre, mais ensuite un dépôt d'oxyde bleu.

Trioxyde ou **Anhydride tungstique** WO^3. — Le trioxyde de tungstène ou anhydride tungstique est pulvérulent, jaune, devenant orangé à chaud, indécomposable par la chaleur, fusible seulement au feu de forge et se prenant en masse cristalline un peu verdâtre par refroidissement; chauffé dans un courant de gaz chlorhydrique, il forme, par sublimation, des cristaux jaune clair.

Il verdit un peu à la lumière par l'action des poussières organiques; il devient vert et même bleu, quand on le calcine dans une atmosphère même très faiblement réductrice; il est réduit en oxyde bleu par l'hydrogène à 250° et à température plus élevée en oxyde brun et en poudre métallique.

Il est insoluble dans l'eau et dans les acides, un peu soluble cependant dans l'acide chlorhydrique concentré et dans l'acide fluorhydrique.

Il se dissout facilement dans les alcalis et l'ammoniaque ; il se dissout aussi, à l'aide de la chaleur, dans les carbonates alcalins dont il dégage l'acide carbonique.

L'hydrate, séché seulement à 100°, se dissout immédiatement dans les liqueurs alcalines.

Oxydes intermédiaires. — L'anhydride tungstique et l'oxyde de tungstène se combinent entre eux en formant plusieurs sels ou oxydes intermédiaires : on connaît un *sel bleu* répondant à la formule $WO^3 + WO^2 = W^2O^5$ (tungstate de tungstène), et un sel *vert* renfermant une plus grande quantité d'anhydride tungstique, mais dont la composition n'est pas bien déterminée, voisine de W^3O^8 ou W^4O^{11}.

On obtient ces sels en soumettant l'acide WO^3 à une action réductive modérée, par voie sèche ou par voie humide : par exemple, si l'on chauffe le tungstate d'ammonium $(AzH^4)^2\ WO^4$ dans un creuset fermé ou en présence d'un gaz inerte, ou l'anhydride tungstique au-dessous du rouge sombre (à 250°) dans l'hydrogène; par voie humide, si l'on réduit WO^3 dans une dissolution acide par une lame de zinc, la dissolution passe au vert et au bleu.

L'oxyde bleu peut être dissous par l'acide chlorhydrique et précipité ensuite par l'ammoniaque.

Hydrates tungstiques. — On a signalé un grand nombre d'hydrates différents de l'acide tungstique ; mais il ne paraît y avoir lieu de distinguer, à raison de leurs propriétés et de leurs combinaisons, que les suivants :

1° $WO^3.H^2O$ (*acide tungstique ordinaire*), qui se précipite sous forme d'une poudre amorphe jaune par l'addition d'acide chlorhydrique à la solution *chaude* d'un tungstate alcalin.

Cet hydrate est insoluble dans les acides, sauf l'acide fluorhydrique, qui l'abandonne en cristaux jaunes, par évaporation.

La décomposition *à froid* d'un tungstate alcalin par l'acide chlorhydrique donne un précipité blanc, gélatineux; le lavage

à l'eau pure le dédouble en une liqueur laiteuse, qui ne s'éclaircit que par ébullition, et un hydrate jaune, $WO^3.H^2O$, qui reste sur le filtre ;

2° $4WO^3.H^2O$ (*acide métatungstique*), obtenu en décomposant le métatungstate de baryum par l'acide sulfurique ou celui de plomb par l'hydrogène sulfuré et évaporant la liqueur filtrée dans le vide. Cet acide est très soluble dans l'eau et cristallise avec 8 molécules d'eau ($4WO^3.H^2O + 8$ aq). La solution est acide, amère et peut être chauffée à 100°, sans décomposition ; mais, chauffée après concentration à l'état sirupeux, elle se décompose en se polymérisant et laisse de l'hydrate jaune $WO^3.H^2O$ insoluble ;

L'existence de ces hydrates, doués de propriétés différentes, rend compte des phénomènes qui s'observent, lorsque l'acide tungstique est mis en liberté par un acide agissant sur un tungstate alcalin.

Quand on traite par un acide faible une dissolution froide et étendue de tungstate alcalin, il ne se forme d'abord pas de précipité. L'acide, isolé de l'alcali, reste dissous, à l'état d'acide métatungstique.

Par évaporation lente, on a un précipité floconneux, blanc, qui renferme l'hydrate tungstique avec un peu de l'alcali et de l'acide employés. Ce dépôt se dissout bien dans l'eau et les acides étendus ; la dissolution chlorhydrique prend avec des fragments de zinc diverses colorations successives, notamment une belle couleur rouge Magenta[1].

Si l'on chauffe longtemps à 100° une dissolution de tungstate alcalin, avec un excès d'acide ($HAzO^3$, HCl, H^2SO^4, etc.), il se produit un précipité blanc jaunâtre ou même tout à fait jaune, retenant les mêmes impuretés que ci-dessus.

Lorsque la dissolution est étendue et l'acide en faible excès, le précipité est blanc jaunâtre ; il se fait lentement et incomplètement ; il est un peu soluble dans l'eau. Si la dissolution est concentrée et l'acide en grand excès, la précipita-

1. J.-W. Mallet, *Soc. Ch.*, XXV, p. 69.

tion se fait rapidement et complètement. Le dépôt est d'un jaune bien franc, insoluble dans l'eau.

Quand on évapore à sec une dissolution de tungstate alcalin avec un petit excès d'acide chlorhydrique ou azotique, qu'on sèche longtemps à 100° et reprend par le même acide, il reste WO^3, en grande partie insoluble, retenant un peu d'acide, mais pas d'alcali. L'acide chlorhydrique réussit mieux que l'acide azotique, parce que vers 100° WO^3 déplacerait plus aisément ce dernier pour reformer du tungstate alcalin; car WO^3 agit, à cet égard, de la même manière que SiO^2 et même plus énergiquement sur les sels alcalins.

En traitant de la même manière des tungstates de calcium ou de baryum, etc., l'acide tungstique, pendant la dessiccation, agit beaucoup moins sur les sels de métaux alcalino-terreux que sur ceux des métaux alcalins. L'insolubilisation est meilleure.

L'acide tungstique, même rendu insoluble dans l'eau par ébullition ou dessiccation, retient toujours, après lavage, une proportion sensible de l'acide employé à l'isoler.

Sels de tungstène. — Le bioxyde WO^2 ne forme pas de combinaisons avec les acides autres que l'acide tungstique. On connaît seulement un composé de cet oxyde avec la soude Na^2WO^3, obtenu par un procédé détourné[1], en paillettes jaune d'or à éclat métallique; on l'appelle tungstite de sodium, ou *bronze de tungstène*.

L'acide tungstique se dissout dans les acides étendus, quand il vient d'être isolé; mais on n'a pas obtenu ainsi de composés définis.

Il se combine avec les bases et forme différents tungstates. Les tungstates ont été distingués en sels neutres et sels acides.

Les *sels neutres* ou *normaux*, dont la composition est exprimée par la formule $M^2OWO^3 = M^2WO^4$, comprennent tous les tungstates naturels.

1. Fondre du tungstate de sodium, ajouter peu à peu de l'acide tungstique jusqu'à ce qu'on ait peine à maintenir la matière fondue, refroidir, porphyriser, réduire par l'hydrogène et reprendre par l'eau qui dissout le tungstate et laisse le tungstite.

Parmi les *sels acides*, on distingue un groupe important, celui des *paratungstates* $5M^2O.12WO^3 + aq$, d'après Laurent et Marignac, ou, d'après Lotz et Scheibler, $3M^2O.7WO^3 + aq$. (Les deux formules correspondent à des compositions centésimales très voisines.)

Dans la même catégorie, on doit mettre à part les *métatungstates* $M^2O.4WO^3 + aq$, que Marignac écrit aussi : $M^2O.WO^3 + 3\,WO^3 + n\,aq$, qui présentent des propriétés spéciales.

Les *métatungstates* alcalins s'obtiennent en ajoutant de l'acide tungstique hydraté à une solution de tungstate alcalin et faisant bouillir longtemps. Par concentration, on fait cristalliser le métatungstate. Inversement, les métatungstates alcalins reproduisent des tungstates, quand on ajoute un excès d'alcali; il y a dégagement notable de chaleur. Les sels des autres métaux s'obtiennent par double décomposition entre un sulfate du métal et le métatungstate de baryum, ou bien en faisant agir l'acide métatungstique sur un carbonate métallique.

Les métatungstates sont presque tous très solubles, à part ceux de PbO et de Hg^2O. Ils sont caractérisés par la propriété de ne pas être précipités à froid par l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique ou l'acide azotique. Mais, par ébullition, ils laissent déposer de l'acide tungstique jaune.

Lorsqu'on met du *zinc* dans la dissolution chlorhydrique d'un métatungstate, il se produit une coloration *bleue*, puis *rouge violacé*. Dans les mêmes circonstances, les tungstates sont colorés en *brun*.

L'acide métatungstique et les métatungstates additionnés d'un acide forment un réactif très sensible pour les alcaloïdes qu'ils précipitent. Il suffit d'une très petite quantité de quinine ou de strychnine dans une solution pour donner un trouble très apparent par une addition du réactif (Scheibler)[1].

1. L'acide phospho-tungstique et l'acide silico-tungstique ou leurs sels ont été employés avec plus d'avantage encore pour la recherche et le dosage des alcaloïdes (Ditte, p. 385; G. Bertrand, *C. R.*, CXXVIII, p. 742).

Les *tungstates* formés par les alcalis, l'ammoniaque et la magnésie sont solubles dans l'eau. Tous les autres sont insolubles ou peu solubles; ils se dissolvent assez aisément dans les acides étendus; plusieurs sont facilement attaqués et, lorsqu'on les chauffe, laissent un résidu d'acide tungstique.

Les tungstates alcalino-terreux sont des précipités blancs facilement attaquables.

Le tungstate de plomb est blanc, grenu, soluble dans l'acide azotique ou dans une lessive de soude; il adhère aux parois des vases où il se précipite.

Le tungstate de cadmium forme un précipité très fin, mais qui ne passe pas au travers des filtres et qui convient bien pour les dosages. La calcination le rend insoluble aux acides[1].

Les *carbonates alcalins* décomposent par voie sèche tous les tungstates insolubles et donnent du tungstate alcalin soluble. Par voie humide, la réaction est nette dans le cas seulement où la base peut former dans ces conditions un carbonate neutre (et non un hydrocarbonate).

Sous l'action de la *chaleur*, le tungstate d'ammonium est décomposé au rouge; au moufle, il laisse WO^3 jaune, à peine verdâtre; dans un creuset fermé, il y a réduction, le résidu est vert plus ou moins foncé. Les tungstates des bases fortes sont indécomposables et généralement sont fusibles.

Les *acides* séparent l'acide tungstique; nous avons déjà signalé cette action pour les acides minéraux étendus ou concentrés et nous avons vu qu'on isolait l'acide tungstique par évaporation à sec et reprise par le même réactif. Les acides organiques, *acétique*, *malique*, *tartrique*, *citrique*, etc., etc., ne séparent pas l'acide tungstique, mais forment des tungstates acides et empêchent d'obtenir une séparation ultérieure nette par les acides minéraux.

L'*hydrogène sulfuré*, dans les dissolutions de tungstates de potassium, sodium, ammonium, les transforme peu à peu en *sulfotungstates*, dont les dissolutions sont jaunes. En décom-

1. Smith et Bradbury, *B. Soc. ch.* 1892, 8, p. 279; — *D. Ch. Ges.*, t. XXIV, p. 2930.

posant les sulfures alcalins par un acide étendu, on obtient un précipité brun de trisulfure WS^3, qui n'est que partiel, étant un peu soluble dans l'eau.

Les *réducteurs* produisent des réactions caractéristiques. Le *protochlorure d'étain* $SnCl^2$ donne un précipité blanc, qui devient d'un très beau bleu sous l'action des acides chlorhydrique ou phosphorique. Le protochlorure d'étain en grand excès donne une coloration verte ; le *zinc* métallique en présence des acides, une coloration bleue.

Tungstate de tungstène $W^2O^5 = WO^2.WO^3$. — Lorsqu'on soumet l'anhydride tungstique à une réduction modérée par l'hydrogène dans un tube chauffé au moyen d'une lampe à alcool, on obtient l'oxyde salin W^2O^5, de coloration bleue. Il se produit aussi, soit par la calcination en vase clos du tungstate d'ammonium, soit par voie humide, en faisant agir le zinc sur l'acide tungstique en présence d'acide chlorhydrique. L'électrolyse du tungstate de sodium fondu, neutre ou acide, donne l'oxyde salin en poudre cristalline bleue. La calcination des tungstates ou des métatungstates alcalins, suivie de lavages par l'acide chlorhydrique et par la potasse, donne le même oxyde bleu cristallisé.

Bronzes de tungstène. — L'action des réducteurs sur les tungstates acides de potassium ou de sodium fournit des produits remarquables par leurs couleurs éclatantes, qu'on appelle des *bronzes de tungstène;* on les considère comme des combinaisons d'anhydride tungstique avec du bioxyde de tungstène et de l'alcali, telle que : $Na^2O.WO^3 + WO^2WO^3$ ou $Na^2O.W^2O^5.WO^3$. Du tungstate de sodium fondu, saturé d'anhydride tungstique et soumis à l'action de l'hydrogène, puis repris par l'eau, laisse de petits cubes ou des écailles d'un beau jaune d'or. Des tungstates acides fondus avec de l'étain donnent des produits bleus, rouge pourpre, jaunes, etc., suivant leur composition, qui varie avec celle du tungstate employé, avec la température et la durée de la chauffe.

Hypertungstates. — Une dissolution de paratungstate de sodium, additionnée d'eau oxygénée et portée quelques

minutes à l'ébullition, prend une teinte jaune et ne précipite plus par l'acide nitrique. Évaporée dans le vide, elle donne un liquide sirupeux et de petits cristaux blancs, radiés, bien plus solubles dans l'eau que ceux du paratungstate chauffés dans le vide; ils perdent de l'eau, puis de l'oxygène, qui se dégage brusquement en laissant du tungstate de sodium.

L'analyse a donné pour leur composition $Na^2O.W^2O^7.2H^2O$; c'est donc un sel suroxygéné, un *hypertungstate de sodium*. Le sel d'ammonium fournit des réactions semblables.

Les sels suroxygénés sont décomposés par les alcalis; aussi ne peut-on pas les préparer au moyen de tungstates neutres, mais au moyen de paratungstates.

Ces sels, en présence des acides iodhydrique ou chlorhydrique mettent en liberté de l'iode ou du chlore et laissent dans la liqueur un tungstate alcalin[1].

Réactions caractéristiques des tungstates au chalumeau. — L'acide tungstique seul peut être calciné au feu d'oxydation sans éprouver de changement d'aspect après refroidissement; à très haute température sur le charbon, il peut y avoir réduction partielle en WO^2 brun rouge par l'oxyde de carbone formé. Au feu réducteur, il y a transformation en WO^2, qui reste infusible.

Avec le borax, au F.O., il se fait un verre limpide et incolore et, si l'on force la quantité de WO^3, ce verre est jaune à chaud et peut devenir blanc d'émail par refroidissement. — Au F.R. le verre se colore par WO^2 en jaune ou même brun jaunâtre à froid s'il y a beaucoup de matière. Sur le charbon, cette coloration se produit même avec peu de matière; de même avec un grain d'étain.

La perle de sel de phosphore reste incolore et limpide au F.O., jaune si elle est saturée de WO^3; au F.R. la perle devient rapidement vert sale à chaud et bleue en refroidissant (par $WO^2.WO^3$), à la longue, elle devient vert bleuâtre. Sur le charbon, et surtout avec l'étain, elle devient vert foncé (par WO^2). — Si la perle contient du fer, elle paraît jaune à chaud, mais devient rouge brunâtre ou rouge sang à froid, comme cela arrive pour l'acide titanique contenant du fer. Sur le

charbon avec de l'étain, elle devient bleue, pourvu qu'il n'y ait pas trop de fer.

Avec la soude, sur le fil de platine, au F.O., il se fait un verre limpide jaune foncé, qui devient cristallin et blanc ou jaunâtre à froid. — Sur le charbon, au F. R., il peut y avoir production de tungstène métallique, s'il y a peu de soude; s'il y en a davantage, il se fait un verre jaune ayant un éclat métallique, qui pénètre dans le charbon.

En présence d'acides tantalique, niobique et titanique, il est nécessaire d'isoler le tungstène pour le reconnaître sûrement. On y arrive par fusion avec du bisulfate de potassium et traitement par du sulfhydrate d'ammoniaque; le sulfosel de tungstène dissous est décomposé par l'acide chlorhydrique; le sulfure est grillé et essayé sur le fil de platine avec le sel de phosphore, qui donne les réactions les plus nettes.

DOSAGE DU TUNGSTÈNE

Le dosage se fait à l'état de :

WO^3, dont 100 parties correspondent à 79,31 de W;

$CaWO^4$, dont 100 parties correspondent à 80,55 de WO^3 ou 63,89 de W.

$CdWO^4$, donnant 0/0 74,57 de WO^3 ou 60,52 de W.

Acide tungstique et alcalis.

On peut avoir à doser l'acide seul ou l'acide et l'alcali.

Première méthode de dosage. — La dissolution renferme, par exemple, du tungstate de sodium, du carbonate et de la soude; on sature à peu près exactement par l'acide azotique et on chasse l'acide carbonique par la chaleur.

On obtient ainsi une liqueur très étendue et légèrement alcaline; on y verse un excès d'*azotate de calcium* et on chauffe à l'ébullition pendant plusieurs heures; puis on laisse déposer tout le précipité; il est peu gélatineux et contient tout l'acide tungstique à l'état de tungstate de calcium avec un peu de carbonate de calcium; on le lave aisément et complètement par

1. Péchard, *C. R.*, 1891, 112, p. 1060.

plusieurs décantations en faisant bouillir chaque fois. On filtre, sèche à 100°, sépare le précipité du filtre qu'on brûle, et réunit les cendres.

Le produit obtenu est traité à froid par l'acide acétique étendu pendant plusieurs heures, tant qu'il se dégage des bulles de gaz carbonique. Le carbonate est dissous, tandis que le tungstate n'est pas attaqué. On reçoit sur un filtre et lave à l'eau acidulée par l'acide acétique. On sèche, brûle le papier à part, calcine le tout au rouge sombre et pèse $CaWO^4$.

On peut aussi terminer le dosage de la manière suivante : le précipité séché et les cendres du filtre sont traités dans une capsule de porcelaine par l'acide azotique ; on évapore à sec, maintient plusieurs heures un peu au-dessous de 100° et reprend par l'acide azotique étendu (mêmes opérations que pour rendre insoluble la silice d'un silicate).

L'acide tungstique reste seul insoluble, on lave à l'eau bouillante, calcine et pèse avec les cendres du filtre brûlé à part. Il faut chauffer dans une atmosphère oxydante au moufle, pour obtenir l'acide bien jaune. — S'il est devenu légèrement verdâtre, cela indique une réduction partielle ; on doit alors imprégner d'acide azotique et chauffer lentement au rouge en atmosphère oxydante pour ne peser que WO^3 bien jaune, de composition exacte.

Deuxième méthode. — On peut aussi employer une autre méthode : précipiter l'acide tungstique par l'*azotate mercureux* (après avoir, s'il y a lieu, saturé aussi exactement que possible la liqueur par l'acide azotique) ; on ajoute quelques gouttes d'ammoniaque jusqu'à ce qu'il commence à se former un précipité noir d'amidure de mercure. On lave à l'eau bouillante le précipité, sèche à 100°, brûle le filtre à part et grille sous le moufle. Le dosage de WO^3 est exact.

Pour doser l'*alcali* dans la liqueur qui contient l'azote mercureux en excès, on fait passer un courant rapide d'hydrogène sulfuré, qui précipite Hg^2S noir. On lave le précipité à l'eau pure, on chasse l'hydrogène sulfuré par la chaleur, on filtre, évapore la liqueur, ajoute H^2SO^4 pour transformer en sulfate,

évapore lentement à sec, calcine et pèse le sulfate neutre dans un creuset de platine taré d'avance.

On pourrait également peser l'alcali à l'état de carbonate, en ajoutant à la liqueur débarrassée du tungstène de l'acide oxalique, évaporant et calcinant doucement pour volatiliser le mercure.

Autres méthodes. — D'après les expériences de F. Smith et H. Bradbury[1], le dosage de l'acide tungstique se ferait bien à l'état de *tungstate de cadmium* $CdWO^4$, formant un précipité très fin, mais qui ne traverse pas les filtres. Il est soluble dans les acides et dans l'ammoniaque, mais il devient insoluble après calcination. On devra donc, dans la solution de tungstate alcalin, verser un très léger excès d'acide azotique, neutraliser par l'ammoniaque, puis verser de l'*azotate de cadmium*, faire bouillir, recevoir le précipité sur un filtre, puis sécher, calciner, laver à l'acide étendu, chauffer de nouveau et peser $CdWO^4$.

— Quelques chimistes ont employé, comme précipitant, l'*acétate de plomb* versé dans la liqueur alcaline après saturation par l'acide acétique. Le tungstate de plomb précipité, lavé avec un peu d'azotate d'ammonium, est mis en digestion avec du sulfure d'ammonium ; le sulfosel de tungstène est alors filtré, puis évaporé à sec ; on calcine légèrement et on oxyde par l'acide azotique pour calciner une seconde fois et peser WO^3.

— On réussit bien à séparer l'acide tungstique des alcalis, en acidifiant la liqueur par l'*acide sulfurique*, évaporant à sec et calcinant légèrement le résidu. En reprenant par l'eau chaude et lavant bien, on enlève tout le sulfate alcalin, et on n'a plus que l'anhydride tungstique, qu'on calcine et pèse[2].

Acide tungstique et terres alcalines.

— On peut, comme il a été dit plus haut, traiter le tungstate de calcium, que nous prendrons pour exemple, par l'acide azotique, évaporer à sec, chauffer longtemps vers 100° et

1. *Deutsch. chem. Ges.*, t. XXIV, p. 2930 ; — *B. Soc. chim.*, 1892, II, p. 279.
2. Margueritte ; — *Dict.* de Wurtz, p. 535.

reprendre par le même acide. L'acide tungstique reste insoluble et peut être dosé; dans la liqueur, ne contenant que la chaux et l'acide azotique, il est facile de déterminer la terre alcaline.

— Un procédé différent consiste à mêler 1 partie de tungstate à 6 parties de carbonate de sodium et à fondre au creuset de platine. On reprend par l'eau, qui laisse insoluble le carbonate de calcium, on lave bien, calcine et pèse à l'état de CaO; par différence, on a l'acide tungstique, que l'on pourrait d'ailleurs précipiter par l'azotate mercureux, dans la liqueur neutralisée.

Cette méthode convient aussi pour séparer l'acide tungstique des oxydes de Fe, Mn, Ni, Co, Pb; elle peut être appliquée à l'analyse du wolfram.

Acide tungstique et acide silicique.

Lorsque la silice est à l'état de quartz dans la substance considérée, l'emploi de l'acide chlorhydrique ou de l'eau régale fournit un mélange insoluble d'acide tungstique et de quartz, que l'on sépare très facilement en traitant par l'ammoniaque, qui dissout seulement l'acide tungstique.

Mais on trouve quelques difficultés dans l'analyse des composés qu'on appelle *silico-tungstates*, renfermant les deux acides en combinaison avec des bases; supposons les deux acides combinés à des alcalis.

On opère comme pour la séparation de la silice et des alcalis, en traitant par l'acide chlorhydrique, évaporant à sec, chauffant longtemps à 100° et reprenant par l'acide. La partie insoluble, bien lavée, contenant les acides tungstique et silicique, est séchée, calcinée et pesée.

Il y a alors combinaison des deux acides; l'acide tungstique ne peut être dissous d'une façon complète par l'ammoniaque; on cherche à détruire la combinaison en soumettant à l'action de l'*hydrogène sec* et pur, au rouge très vif, pendant deux heures, de manière à réduire l'acide tungstique en tungstène métallique. Après refroidissement dans l'hydrogène, on traite la matière par de l'eau régale vers 100°; on lave à l'eau

bouillante, et on dissout alors par l'ammoniaque l'acide tungstique reformé, et isolé de la silice. La liqueur de tungstate est évaporée doucement à sec, et on calcine le résidu pour peser l'anhydride tungstique ; on calcule la silice par différence, à cause des pertes par entraînement qui sont à craindre dans le courant d'hydrogène.

On peut également détruire la combinaison de l'acide silicique avec l'acide tungstique en chauffant le mélange dans un courant d'*hydrogène sulfuré* au rouge sombre, de manière à former du sulfure de tungstène WS^2, et en reprenant ensuite par l'eau régale[1].

— Une autre méthode est basée sur la volatilisation de la silice sous forme de fluorure. Après avoir pesé le mélange d'acides silicique et tungstique, on le traite par les acides *fluorhydrique et sulfurique*. Le résidu d'acide tungstique, obtenu après évaporation et calcination, est pesé directement. Ce dosage est non seulement plus rapide, mais aussi plus sûr que le précédent, la silice n'étant pas tout à fait insoluble dans l'ammoniaque.

— Enfin on peut fondre le mélange avec du *bisulfate de potassium;* on reprend par l'eau la silice restée insoluble, tandis que l'acide tungstique attaqué se dissout; on peut achever en précipitant par l'azotate mercureux.

Acide tungstique et acide titanique.

La prise d'essai, combinaison ou mélange des deux acides, est chauffée au rouge sombre de vingt à trente minutes, dans un creuset de platine, avec 7 à 8 parties d'un mélange d'azotate de potassium (4 parties) et de carbonate de potassium (1 partie). On reprend par l'eau la masse refroidie, on évapore à sec au bain-marie, puis on lave l'acide titanique insoluble, d'abord par décantation et finalement sur filtre avec de l'eau chargée d'azotate d'ammonium.

L'acide tungstique est précipité de la dissolution à l'aide d'azotate mercureux.

Le résidu insoluble d'acide titanique est fondu avec du

1. A. Carnot, *C. R.*, 21 juillet 1879.

bisulfate de potassium. La masse, reprise par l'eau, donne une solution servant au dosage de l'acide titanique par la méthode ordinaire.

Acide tungstique et acides titanique, tantalique, niobique.

On trouve dans plusieurs minéraux un mélange de ces divers corps. Lorsque le mélange n'a pas été calciné, on peut séparer l'acide tungstique par digestion dans l'ammoniaque avec sulfhydrate; les autres acides restent bien insolubles. Le sulfosel est évaporé à sec, le résidu est humecté d'acide azotique et calciné.

La dissolution du tungstène ne se ferait pas entièrement par le sulfphydrate, si le mélange avait subi une calcination; il conviendrait alors de fondre avec 3 parties de soufre et 3 parties de carbonate de sodium; le tungstène se dissout seul, en reprenant par l'eau. On évapore à sec, on décompose par l'acide chlorhydrique, on fait bouillir avec de l'eau régale, puis on recueille et lave l'acide tungstique insoluble.

Acide tungstique et bioxyde d'étain.

On peut les séparer par une réduction au rouge dans l'*hydrogène*. Le produit est de l'étain métallique et de l'oxyde de tungstène WO^2; celui-ci est inattaquable par l'acide chlorhydrique, qui dissout bien l'étain à l'aide de la chaleur; on peut ensuite précipiter l'étain par un courant d'hydrogène sulfuré. Le résidu, calciné à l'air, se transforme en acide tungstique, qu'on pèse. Il faut éviter de chauffer dans l'hydrogène assez fortement pour produire du tungstène métallique, qui pourrait être allié à l'étain et un peu soluble dans l'acide chlorhydrique.

On peut aussi chauffer au rouge sombre dans un courant de H^2S qui produit SnS et WS^2; traitant ensuite par HCl, on dissout le sulfure d'étain et on laisse celui de tungstène inattaqué; on peut peser sous forme de sulfure ou, après oxydation et calcination, à l'état de WO^3.

La séparation de WO^3 et SnO^2 se fait d'une manière satisfaisante en fondant le mélange avec un grand excès de cyanure

de potassium. On reprend ensuite par l'eau, qui dissout le tungstate alcalin avec les autres sels de potassium, tandis que l'étain a été réduit en grains métalliques, que l'on peut peser après lavage et dessiccation[1].

Dosage volumétrique de l'acide tungstique.

La réduction de l'acide tungstique par le zinc dans une dissolution chlorhydrique aboutit, comme terme final, à un sel de bioxyde de tungstène WO^2. On a pu établir sur ce fait un procédé de dosage volumétrique (Von der Pfordten[2]).

Un tungstate alcalin, ne renfermant pas plus de $0^{gr},10$ d'acide tungstique, est traité par 70 à 80 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 27 0/0, puis on y introduit environ 15 grammes de zinc et on chauffe au bain-marie. Lorsque la liqueur est devenue rouge (voir p. 728), on la refroidit et on la décante dans une capsule de porcelaine, où l'on a mis à l'avance un excès mesuré de permanganate de potassium avec du sulfate de manganèse et de l'acide sulfurique. On étend ensuite jusqu'à former 1 litre et on prend une partie aliquote de la liqueur, où l'on verse du sulfate ferroso-ammonique titré jusqu'à décoloration du permanganate. On sait ainsi quel excès de cette solution titrée était resté inutilisé, et, par différence, quelle quantité avait été nécessaire pour passer de WO^2 à WO^3.

On peut donc calculer celui-ci par comparaison avec le résultat obtenu dans les mêmes conditions sur une quantité connue de WO^3 pur.

MINÉRAUX DU TUNGSTÈNE

Le tungstène entre, comme élément essentiel, dans un nombre restreint d'espèces minérales ; il se rencontre en petite quantité dans un certain nombre d'autres espèces très complexes.

L'acide tungstique anhydre WO^3 (*tungstite* ou *wolframine*) a été trouvé à la surface ou dans des fentes de cristaux de wolfram, formant un enduit pulvérulent jaune.

1. Talbot, *Chem. News*, t. 22, p. 229.
2. *Deuts. chem. Gesellsch.*, 1883, p. 508.

L'acide tungstique hydraté WO^3HO^2 (*meymacite*) s'est rencontré à Meymac (Corrèze) en masses résinoïdes ou friables, d'un jaune franc ou brunâtre, à poussière jaune de soufre, comme produit d'altération de la scheelite.

Le tungstate de calcium $CaWO^4$ (*scheelite ou scheelin calcaire*). Ce minéral a été trouvé dans le Cornwall, en Saxe, au Harz, en Norvège, dans le Tyrol, à Framont (Vosges), à Meymac (Corrèze), au Brésil, au Chili, etc. Il se trouve dans les roches cristallines et souvent accompagne les minerais d'étain et de bismuth, le wolfram, la topaze, le molybdène sulfuré et le quartz. Il est en cristaux octaédriques allongés, dérivant du prisme à base carrée, et souvent en masses cristallines, possédant un clivage très facile et un autre moins prononcé ; éclat vitreux et adamantin, résineux dans la cassure ; la couleur varie du blanc au gris et parfois au brun orangé. Densité très voisine de 6. Dureté = 4,5. Facilement attaqué par les acides et décomposé par les carbonates alcalins, soit par voie sèche, soit par voie humide. Les écailles minces fondent au chalumeau en un verre demi-transparent. Donne avec le borax un verre transparent à chaud, opaque après refroidissement ; avec le sel de phosphore un verre incolore au feu d'oxydation, verdâtre à chaud et bleu à froid au feu réducteur. La formule $CaWO^4$ correspond à 80,5 0/0 de WO^3. Il y a souvent un peu d'oxydes de fer et de manganèse. Une variété rare est colorée en vert par l'oxyde de cuivre.

Le tungstate de plomb $PbWO^4$ (*scheelitine* ou *stolzite*) forme de petits cristaux allongés en octaèdre aigu, d'éclat résineux, de couleur grise, brune, verdâtre ou rougeâtre. D = 8,10 Lorsqu'il est pur, il contient 51 0/0 de WO^3.

Le tungstate de manganèse $MnWO^4$ (*hubnérite*), en cristaux tabulaires rouges ou en petites masses laminaires, a été trouvé en plusieurs points de l'Amérique du Nord et dans l'Oural. C'est un minéral assez rare ; le tungstate de fer $FeWO^4$ (*ferbérite*) est encore beaucoup plus rare.

Le tungstate de fer et de manganèse (*wolfram*) qui peut être représenté par la formule $(Fe,Mn)WO^4$, est le principal minerai du tungstène.

Le wolfram a été trouvé dans un grand nombre de gisements exploités pour étain, bismuth, plomb et aussi dans quelques filons distincts, dans les terrains anciens, ordinairement avec quartz et souvent avec cassitérite et pyrites de fer et de cuivre. Filons d'étain du Cornwall (Drakewalls, Saint-Day, East-Pool), avec étain oxydé, pyrite de fer, pyrite de cuivre, mispickel et quartz. En Portugal, filons de Borraha, dans le district de Villa Real. En France : Puy-les-Vignes, près Saint-Léonard (Haute-Vienne), avec mispickel, arséniates de fer et quartz; Vaulry (Haute-Vienne), avec étain oxydé et quartz; filons de Meymac (Corrèze), avec minerais de bismuth, mispickel, scheelite et quartz.

Minéral brun foncé, presque noir, d'éclat métallique, de texture toujours cristalline avec un clivage très facile et très brillant. Tendre, fragile, mais se divise en lamelles fines et difficiles à porphyriser. Poussière brun marron. Densité = 7,20 à 7,36. Dureté = 5,5.

Attaqué à 100° par l'acide chlorhydrique concentré ou l'eau régale. L'acide sulfurique concentré le dissout à chaud d'une manière complète (Damour). Par voie sèche, les carbonates alcalins l'attaquent complètement et forment des tungstates alcalins et des oxydes métalliques.

Les analyses ont donné pour WO^3 des nombres peu variables, de 74 à 76 0/0; pour l'oxyde de fer, de 2 à 26 0/0, et pour l'oxyde de manganèse, de 2 à 21 0/0. Le fer et le manganèse sont à l'état de protoxydes, ce qui conduit à une formule comprise entre $8WO^3\ (7MnO + FeO)$ et $8WO^3\ (MnO + 7FeO)$. Quelquefois le wolfram contient un peu de calcium, de magnésium et d'acides tantalique et niobique.

ANALYSE DE LA SCHEELITE

On traite 2 grammes par l'acide azotique à chaud. Lorsque l'attaque paraît complète, on évapore à sec, on maintient vingt-quatre heures à 100° et on reprend par le même acide.

Toute la chaux, une partie du fer et du manganèse se dissolvent; l'acide tungstique, le quartz et le reste du fer et du manganèse forment un résidu insoluble, que l'on reprend par l'eau régale très chlorhydrique en chauffant à l'ébullition plusieurs heures.

La nouvelle liqueur obtenue contient la seconde partie du fer et du manganèse, tandis que le résidu final ne comprend plus que l'acide tungstique et le quartz.

On le lave à l'eau bouillante, puis on le traite par l'ammoniaque, qui dissout seulement l'acide tungstique et laisse le quartz, que l'on pèse.

La solution ammoniacale, évaporée à sec, abandonne un résidu, que la calcination transforme en anhydride tungstique.

La liqueur azotique est évaporée à sec; on chauffe à 180°, pour décomposer les azotates de fer et de manganèse; on reprend par une dissolution saturée d'azotate d'ammonium en chauffant vers 100°; on dissout ainsi toute la chaux qu'on précipite par l'oxalate d'ammonium ; on la dose à l'état caustique.

Les oxydes de fer et de manganèse restés insolubles sont dissous dans l'acide chlorhydrique et ajoutés à la liqueur qui renferme déjà le reste des oxydes métalliques.

La liqueur chlorhydrique tenant tout le fer et le manganèse est précipitée par l'eau oxygénée et l'ammoniaque en grand excès, en portant à l'ébullition. Le sexquioxyde de fer est précipité avec tout l'oxyde de manganèse. On lave, sèche, calcine et pèse les oxydes de fer Fe^2O^3 et de manganèse Mn^3O^4 qui sont en très petite quantité et qu'il n'y a pas, en général, intérêt à séparer. On le ferait, au besoin, par l'une des méthodes qui seront exposées plus loin.

Voici quelques analyses de scheelite :

	Cornwall. (Klaproth.)	Westmannland. (Berzelius.)	Monroe. (Bowen.)	Framont. (Delesse.)	Meymac. (Carnot.)
Acide tungstique	75,25	80,42	76,05	80,35	74,50
Chaux	18,70	19,40	19,36	19,40	18,70
Oxyde de fer	1,25	»	1,03		1,05
Oxyde de manganèse ...	0,75	»	0,31		0,30
Quartz	1,50	»	2,54		5,20

ANALYSE DU WOLFRAM

A. *Attaque par l'eau régale.*

On prend 1 ou 2 grammes du minéral *bien porphyrisé* et on traite par de l'eau régale formée de 4 parties d'acide chlorhydrique et 1 partie d'acide azotique, en opérant dans une grande fiole où l'on peut agiter très fréquemment et chauffer sans craindre les projections.

L'attaque se fait lentement et donne de l'acide tungstique jaune, assez gélatineux, s'attachant aux parois et recouvrant le minéral lui-même ; aussi faut-il agiter presque continuellement ; il se produit, néanmoins, des soubresauts violents. Il faut chauffer fort et longtemps, en renouvelant les acides. On doit craindre un entraînement notable des chlorures de fer et de manganèse, que l'on peut éviter en partie en employant assez peu d'acide à la fois, mais agitant et décantant souvent.

Quand l'attaque paraît complète, on verse de l'eau bouillante, on laisse déposer, on décante la liqueur claire ; on lave 2 ou 3 fois par décantation à l'eau fortement chlorhydrique en faisant bouillir chaque fois avec l'acide avant d'étendre d'eau, enfin on reçoit sur un filtre, on lave encore à l'eau chaude sur le filtre et dans la fiole. Il est indispensable de prolonger le lavage jusqu'à élimination complète des oxydes de fer et de manganèse, qui sans cela passeraient partiellement avec l'acide tungstique dans la dissolution ammoniacale.

On verse de l'ammoniaque dans la fiole où est resté l'acide tungstique adhérent aux parois, puis la liqueur ammoniacale est jetée sur le filtre, qu'on lave quelque temps avec de l'ammoniaque faible ; on sèche le filtre, on brûle. Le résidu est formé de wolfram inattaqué et d'un peu de quartz qui se trouvait mélangé. On doit arriver à un résidu faible, au plus 2 centigrammes de minéral inattaqué ; sinon on attaque de nouveau par l'eau régale.

La liqueur ammoniacale est évaporée à sec ; le sel $(AzH^4)^2 WO^4$ est décomposé par la chaleur ; le résidu est arrosé avec quelques centimètres cubes d'acide fluorhydrique pur et quelques gouttes

d'acide sulfurique concentré ; on évapore de nouveau à sec et on calcine. L'anhydride tungstique WO^3 est pur et peut être pesé.

La liqueur régale provenant de l'attaque est saturée peu à peu et presque exactement par l'ammoniaque et le carbonate, additionnée d'acétate en excès, enfin soumise à l'ébullition. On précipite ainsi tout le fer, que l'on redissout dans l'acide azotique et précipite à nouveau par l'ammoniaque pour peser Fe^2O^3. Le manganèse est enfin précipité par le brome. On le recueille et on le dose à l'état de Mn^3O^4 après calcination.

S'il y a de la chaux et de la magnésie, elles se trouvent dans la solution et doivent être précipitées successivement par l'oxalate d'ammonium et par le phosphate de sodium.

Wolfram tantalifère.

Le minéral, très bien porphyrisé, est attaqué par l'acide chlorhydrique avec un peu d'acide azotique en chauffant à l'ébullition. On étend d'eau, décante et lave le résidu par décantation. Le résidu insoluble est dissous par l'ammoniaque et le sulfhydrate on décante et lave à l'eau sulfhydratée.

Il reste un peu de matière colorée en noir par du sulfure de fer et qui, traitée par l'acide chlorhydrique, devient blanc grisâtre. Elle renferme un peu de wolfram inattaqué, avec de l'acide tantalique. La dissolution chlorhydrique est réunie à la première, tenant fer, manganèse, calcium, magnésium, etc.

On complète l'attaque en fondant le résidu avec du bisulfate de potassium au rouge, puis traitant par l'eau bouillante et reprenant le résidu par le sulfhydrate d'ammoniaque, qui dissout le reste du tungstène.

Le résidu, coloré en noir par du sulfure de fer, est purifié par l'acide chlorhydrique, qui ne laisse insoluble que l'acide tantalique (combiné avec l'acide sulfurique). Par calcination au rouge très vif, on a Ta^2O^5.

La dissolution sulfhydratée est évaporée à sec ; on traite le résidu desséché par quelques gouttes d'acide azotique, on évapore de nouveau et on calcine pour avoir WO^3.

Les liqueurs acides tenant les métaux sont réunies ; on précipite le fer et le manganèse par l'ammoniaque et le sulfhydrate et on cherche dans les liqueurs la chaux et la magnésie. Le précipité de sulfure est redissous, peroxydé, précipité par l'ammoniaque; on pèse ensemble Fe^2O^3 et Mn^3O^4 et on fait la séparation des deux métaux.

B. *Fusion avec les réactifs alcalins.*

L'attaque du wolfram se fait beaucoup plus rapidement par les méthodes de voie sèche, soit en employant les carbonates alcalins mélangés, soit à l'aide du carbonate de calcium et du chlorure de sodium (F. Jean).

1° Un gramme de wolfram en poudre fine est mélangé à 3 grammes et demi de carbonate de sodium et autant de carbonate de potassium. Le tout est maintenu en pleine fusion pendant vingt minutes environ.

Saisissant alors le creuset de platine avec des pinces, on l'incline alternativement dans tous les sens, de façon à produire la solidification de la masse contre les parois du creuset et sur la plus grande surface possible. Il devient ainsi plus facile de séparer le sel fondu, après refroidissement, en déformant le creuset par de faibles pressions entre les doigts.

La masse verte obtenue est traitée par l'eau, on verse un peu d'alcool et on porte à l'ébullition, pour précipiter le manganèse; enfin on ajoute quelques grammes de carbonate d'ammonium et on sature par un courant de gaz carbonique.

Le fer, le manganèse, une très grande partie de la silice restent insolubles; on les sépare par filtration du tungstate alcalin soluble et on détermine les éléments contenus dans ce résidu.

La liqueur alcaline est légèrement sursaturée par l'acide azotique, puis portée à l'ébullition pour éliminer l'anhydride carbonique. On la rend enfin légèrement basique par addition de soude ou de potasse et l'on précipite à l'ébullition avec une solution saturée d'azotate mercureux. Le précipité, lavé avec de l'eau contenant un peu du réactif précipitant, est séché soigneu-

sement, puis séparé le plus possible du filtre, que l'on brûle à part sous une hotte à bon tirage. Le précipité, mis à part, est ajouté aux cendres du filtre ; on chauffe très lentement et progressivement, en terminant par une calcination énergique. Après refroidissement et pesée, on arrose par quelques centimètres cubes d'acide fluorhydrique pur et quelques gouttes d'acide sulfurique, et l'on pèse après nouvelle calcination. La différence de poids représente la faible quantité de silice entraînée et ayant échappé à la précipitation par le gaz carbonique.

2° *Méthode de F. Jean.* — Un gramme de wolfram en poudre fine est mêlé à 500 milligrammes de carbonate de calcium et 500 milligrammes de sel gemme pur. Le tout est porté au rouge vif.

On reprend par l'acide chlorhydrique concentré et chaud le culot, qui se sépare facilement du creuset. Après désagrégation complète, on étend d'eau; l'acide tungstique en totalité et une partie de la silice restent insolubles. On les filtre, lave et sépare, comme il est indiqué ci-dessus. La liqueur chlorhydrique contient les bases que l'on dose par les méthodes générales. Cette méthode est avantageuse pour le dosage spécial du tungstène, qui se fait rapidement.

Wolfram avec cassitérite. Essai rapide pour tungstène et étain. On prend 1 gramme du minerai en poudre fine; on fond avec 8 grammes de carbonates de sodium et de potassium; après 1 heure, on laisse refroidir et on traite par l'eau chaude. La lessive, formant environ 200 centimètres cubes, est filtrée et versée dans un mélange de 60 centimètres cubes de HCl et 20 centimètres cubes de $HAzO^3$ concentrés. On évapore à sec et on reprend par de l'eau contenant un dixième de HCl et un dixième de AzH^4Cl, on fait bouillir et on filtre. On traite le résidu, composé d'acide tungstique, d'oxyde d'étain et de quartz, par de l'ammoniaque chaude, qui dissout l'acide tungstique. Comme il peut y avoir aussi un peu d'oxyde de fer et de manganèse, au lieu d'évaporer simplement à sec la liqueur

ammoniacale, on la verse dans une solution d'acide chlorhydrique, on évapore à sec et on redissout par cet acide les dernières portions d'oxydes métalliques. Par calcination et pesée, on a le dosage de WO^3.

Les résidus insolubles dans les acides et dans l'ammoniaque sont traités par l'acide chlorhydrique, lavés, séchés et fondus avec du cyanure de potassium, pour obtenir l'étain métallique.

Nous donnons ci-dessous quelques analyses de wolfram.

	Chanteloube. (Bernouilli.)	Limoges. (Ebelmen.)	Zinnwald. (Ebelmen.)	Meymac. (Ad. Carnot).
Acide tungstique	75,68	76,20	75,99	74,75
Oxyde de fer (FeO)	18,77	19,19	9,62	16,17
Oxyde de manganèse (MnO)	5,01	4,48	13,93	6,40
Chaux	0,22	»	0,48	0,40
Magnésie	»	0,80	»	0,17
Acide tantalique	»	»	»	0,95
Quartz				1,12

MOLYBDÈNE

Mo = 96

ÉTAT NATUREL. — PRINCIPAUX COMPOSÉS

Le molybdène a été découvert par Scheele, en 1778, dans un minéral (la *molybdénite*) d'aspect semblable au graphite, dont le grillage fournit une terre volatile à haute température et acide, comparable à l'acide arsénieux et nommée, depuis, acide molybdique. Le métal en fut extrait par le chimiste suédois Hjelm, en 1782.

Le molybdène forme un petit nombre de minéraux ; les plus répandus sont le sulfure de molybdène MoS^2 (*molybdénite*) et le molybdate de plomb $PbMoO^4$ (*wulfénite* ou *mélinose*). On peut citer encore l'acide molybdique (*molybdénocre* ou *molybdine*), qui paraît dû à l'altération du sulfure, le molybdate de molybdène ou oxyde bleu (*ilsemannite*). On trouve aussi l'acide molybdique associé à l'urane, aux oxydes de fer, de cobalt, de cérium...

On a constaté sa présence dans des fontes et des scories de fer, ainsi que dans des scories de cuivre du Mansfeld.

Le molybdène a été obtenu pur, à l'état de poudre grise, en réduisant l'oxyde de molybdène fixe MoO^2 par un courant d'hydrogène bien pur dans un tube de porcelaine vernissé, chauffé à la plus haute température qu'il puisse supporter (H. Debray).

On avait aussi préparé, à haute température, par l'action du charbon sur l'oxyde de molybdène, un produit fondu, très dur, inaltérable à l'air; mais c'était un carbure, dans lequel la proportion de carbone pouvait être de 4 ou 5 0/0.

Moissan a, pour la première fois, obtenu le molybdène pur et fondu au four électrique[1] (1894). Le molybdate d'ammonium pur, en poudre, est calciné au four Perrot, dans un creuset de terre réfractaire, et fournit une poudre dense, gris violacé, d'oxyde de molybdène, qu'on mélange avec 1/10 de son poids de charbon de sucre en poudre fine. Le mélange est tassé dans un creuset de charbon et soumis pendant six minutes à l'arc produit par un courant de 800 ampères sous 60 volts ; on évite de prolonger l'expérience et de fondre la masse jusqu'au contact du charbon, parce qu'il se formerait de la fonte de molybdène. En laissant, au contraire, une couche solide au contact du creuset, on a, au centre, du *molybdène métallique pur*. Sa densité est de 9,01. Il est aussi malléable que le fer, se lime et se polit avec facilité, se forge à chaud, ne raye ni le quartz, ni le verre.

Il ne s'oxyde guère à l'air au-dessous du rouge sombre; il se recouvre alors d'une pellicule irisée. Vers 600°, il commence à donner quelques vapeurs d'acide molybdique. Au chalumeau oxhydrique, il brûle sans fondre en produisant d'épaisses fumées d'acide molybdique et un oxyde bleu fusible. Chauffé avec un excès de charbon, il forme un carbure à cassure cristalline, rayant le cristal de roche. Obtenue à la très haute température du four électrique, cette fonte de molybdène dissout un excès de charbon, qu'elle abandonne par refroidissement sous forme de graphite, comme le fait la fonte de fer sursaturée de carbone.

Le carbure de molybdène, abstraction faite du graphite, renferme environ 5,9 0/0 de carbone ; sa composition répond en conséquence à la formule Mo^2C. Sa densité = 8,9.

Le molybdène et la fonte de molybdène ne sont attaqués ni par l'acide chlorhydrique, ni par l'acide fluorhydrique, ni par l'acide sulfurique étendu ; l'acide sulfurique concentré donne, à chaud, de l'acide sulfureux et de l'oxyde bleu de molybdène ; l'acide azotique le dissout facilement, ainsi que

1. *C. R.*, t. CVI, p. 1225 ; — *Bul. Soc. chim.*, 1895, t. XIII, p. 966.

l'eau régale. Par voie sèche, il y a attaque violente par l'azotate et surtout par le chlorate de potassium.

Le chlore et le brome, au rouge sombre ou au rouge cerise, attaquent le molybdène en fragments. Le soufre n'agit pas à 440° ; mais l'hydrogène sulfuré transforme le molybdène en sulfure MoS^2, donnant une tache grise sur le papier, comme la molybdénite naturelle.

Les principaux composés sont les suivants :

Chlorures de molybdène.

Dichlorure $MoCl^2$, en poudre jaune, obtenu en chauffant fortement le sesquichlorure Mo^2Cl^6 dans un courant de gaz carbonique ; il se fait $MoCl^4$ et $MoCl^2$, peu volatil, soluble dans l'acide chlorhydrique ;

Sesquichlorure Mo^2Cl^6, rouge foncé, produit en chauffant $MoCl^5$ dans un courant de gaz carbonique, sans dépasser 250° ;

Tétrachlorure $MoCl^4$, entraîné par le courant gazeux dans la décomposition de Mo^2Cl^6 à l'état de vapeurs jaunes, qui se condensent plus loin en poudre cristalline ;

Pentachlorure $MoCl^5$, produit par l'action du chlore sec sur le molybdène pur et chauffé ; il distille une vapeur rouge très foncée, se condensant en paillettes noires, cristallines, qui ressemblent à l'iode ; fond à 194°, bout à 268°, fume à l'air humide et tombe en déliquescence en formant une liqueur bleue ou verte.

Oxychlorures : MoO^2Cl^2, brun ; $MoOCl^4$, vert ; $Mo^2O^3Cl^6$, violet.

On ne connaît pas de fluorure, ni d'oxyfluorure, mais des fluoxymolybdates : $MoO^2F^2.2MF.H^2O$ et $MoO^2F^2.MF.H^2O$ (M, métal alcalin), solubles dans l'eau, cristallisés, isomorphes avec les fluoxytungstates, - titanates, - stannates, et - zirconates.

Sulfures de molybdène.

Bisulfure MoS^2. — Le bisulfure naturel est la *molybdénite*, qu'on trouve en belles lames cristallines, d'un gris noir. Il se produit dans les laboratoires quand on calcine fortement, à l'abri de l'air, le sulfure précipité dans la décomposition d'un

sulfosel de molybdène par l'acide chlorhydrique. Il est indécomposable par la chaleur, mais se grille facilement à l'air, en formant de l'anhydride sulfureux et de l'anhydride molybdique. Il est attaqué par les acides oxydants et par l'acide sulfurique, qui se décompose, mais insoluble dans les acides non oxydants et dans les solutions alcalines. Il est lentement dissous par les sulfures alcalins et le sulfhydrate d'ammonium sulfuré. Il est attaqué par voie sèche par les alcalis et surtout par les sulfures alcalins.

Trisulfure MoS^3. — Les dissolutions de molybdène dans les persulfures alcalins sont fortement colorées en rouge ou en brun. Elles donnent, par concentration ou refroidissement, de beaux cristaux de *sulfomolybdates*. Le sel de potassium notamment est en cristaux quadratiques, à transparence rouge rubis et d'un vert métallique par réflexion. La décomposition des sulfomolybdates par un acide étendu donne un précipité brun, qui est le trisulfure MoS^3 hydraté et plus ou moins mêlé de soufre. Ce trisulfure, produit par voie humide, ne résiste pas à la chaleur et se transforme, en creuset fermé, à haute température, en bisulfure MoS^2.

Composés oxygénés du molybdène.

Les deux oxydes principaux sont le bioxyde MoO^2 et le trioxyde ou anhydride molybdique MoO^3.

On avait cru à la formation de nombreux intermédiaires par la réduction graduelle du trioxyde MoO^3 par l'hydrogène ; mais, en opérant avec grand soin, à des températures variées, Guichard[1] a fait voir que la réduction ne fournit pas d'autres oxydes définis, entre 300 et 470°, que l'oxyde brun MoO^2 ; à 550°, près du rouge naissant, l'oxyde prend une teinte grise, avec aspect métallique ; vers 600°, il y a réduction complète en molybdène pur ; la perte de poids est alors 33,3 0/0 du poids initial d'anhydride molybdique.

MoO^2. — Le *bioxyde de molybdène* ou *oxyde brun* MoO^2 s'obtient aussi en chauffant le trioxyde dans le mélange à volumes

1. *Comptes Rendus*, 5 et 12 juillet 1897 ; — *Bul. Soc. chim.*, 1897.

égaux d'oxyde de carbone et d'anhydride carbonique, fourni par l'action de l'acide sulfurique sur l'acide oxalique, les deux gaz contribuant à ramener à l'état de bioxyde les composés plus ou moins oxydés qui peuvent se former. Il est insoluble dans les acides non oxydants.

Il se produit encore par la calcination du molybdate d'ammonium en creuset fermé, ou par l'action du zinc métallique sur le molybdate de sodium fondu, avec lavage du produit cristallisé, d'un bleu violet foncé, par la soude et par l'acide chlorhydrique.

$MoO^2.H^2O$. — Le *bioxyde de molybdène hydraté* s'obtient en dissolvant dans l'eau du tétrachlorure de molybdène et précipitant par l'ammoniaque ; il se produit également avec le pentachlorure, qui, traité de la même façon, donne du molybdate d'ammonium dissous et de l'hydrate de bioxyde précipité ; on y arrive encore en faisant digérer quelque temps de l'acide molybdique avec du cuivre dans de l'acide chlorhydrique. Il se fait du chlorure cuivreux insoluble, et une dissolution rouge, qui, précipitée par l'ammoniaque, donne un précipité brun de bioxyde de molybdène hydraté.

L'*hydrate de bioxyde* $MoO^2.nH^2O$ est gélatineux, rougeâtre, semblable à de l'hydrate de peroxyde de fer ; exposé à l'air, il s'oxyde et devient bleu. Pendant qu'il est encore humide, il est soluble dans l'eau ; sa dissolution est jaune, attire l'oxygène de l'air et passe au vert, puis au bleu. Cette solubilité peut le faire comparer aux oxydes colloïdaux, par exemple à l'oxyde colloïdal de fer. Il est précipité de sa dissolution par les sels, notamment le sel ammoniac. Il ne peut être que difficilement séché sans peroxydation, dans le vide ou le gaz carbonique. Il reste soluble dans les acides où il forme des liqueurs rouges, mais insoluble dans les alcalis et l'ammoniaque. Il se dissout bien, au contraire, dans les carbonates alcalins et le carbonate d'ammonium.

L'*hydrate de sesquioxyde* $Mo^2O^3.nH^2O$ se produit lorsqu'on met du zinc métallique dans une solution chlorhydrique de molybdate ; la liqueur passe au bleu, puis au rouge brun et au

noir. On obtient la même réduction par l'amalgame de sodium, peu riche en métal alcalin, qui agit plus lentement et fournit un produit plus pur. La liqueur, devenue noire, est précipitée par l'ammoniaque; l'hydrate précipité est également noir et soluble dans les acides; il devient insoluble, quand il est chauffé au rouge sombre.

Mo^2O^5.— L'*oxyde bleu de molybdène* ou *oxyde intermédiaire*, $Mo^2O^5 = MoO^3.MoO^2$, s'obtient anhydre en électrolysant de l'anhydride molybdique fondu; il est en cristaux de couleur cuivrée, devenant bleus à l'air.

On produit l'hydrate correspondant en versant peu à peu une solution chlorhydrique de bioxyde ou une solution de tétrachlorure de molybdène dans une solution concentrée de molybdate d'ammonium jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité; le dépôt doit être lavé avec du sel ammoniac, car il est soluble dans l'eau en formant une liqueur d'un bleu foncé. Il peut être séché à l'air sans s'altérer, ni perdre sa solubilité dans l'eau; mais il devient insoluble quand on le chauffe dans le vide pour le déshydrater.

Il se fait aussi de l'hydrate bleu, quand on réduit une solution acide de molybdate par le chlorure stanneux, par le glucose, etc. On peut le précipiter par l'addition de sel marin.

Mo^3O^8. — On a obtenu $Mo^3O^8 = 2MoO^3.MoO^2$ sous forme d'une poudre d'un violet brun, à éclat métallique, en fondant du molybdate d'ammonium avec du trichlorure de molybdène.

MoO^3. — L'*anhydride molybdique* MoO^3 se rencontre quelquefois dans la nature avec le molybdène sulfuré.

Il se prépare au moyen de ce sulfure en le grillant à température modérée, sans dépasser le rouge, dans un courant d'air qui entraîne les vapeurs et les laisse déposer en lames rhombiques incolores dans les parties froides de l'appareil. Les oxydes inférieurs du molybdène sont aussi transformés par grillage en anhydride molybdique.

Il s'obtient en masse poreuse et légère en dissolvant le sublimé précédent dans l'ammoniaque, puis faisant cristalliser et calcinant le molybdate ammoniacal à l'air libre.

Il forme une poudre blanche, qui devient jaune à chaud ; fusible au rouge sombre, donnant des vapeurs au rouge, avec perte de poids très sensible, surtout dans un courant d'air. Nous venons de voir qu'il est réduit par l'hydrogène, et il l'est de même par le charbon, d'abord en bioxyde, puis en molybdène.

Il est très peu soluble dans l'eau (1/500 à froid, 1/960 à 100°); il est soluble lentement dans les acides minéraux, facilement dans l'acide tartrique. Chauffé avec l'acide chlorhydrique, il donne lieu à un dégagement de chlore. Il se dissout bien dans les alcalis et l'ammoniaque; il décompose les carbonates alcalins au-dessous de 100°.

Sa dissolution dans l'acide azotique donne, par évaporation lente, des lamelles blanches, qui sont l'*hydrate* ou *acide molybdique* $MoO^3.H^2O$. — La dissolution de molybdate d'ammonium dans l'acide azotique ($d = 1,16$) dépose à la longue des croûtes cristallines jaunes, solubles dans l'eau, dont la composition est $MoO^3.2H^2O$. L'action de l'acide azotique, à 50 ou 60°, sur ces cristaux en présence de la dissolution de molybdate, donne des cristaux blancs.

L'acide molybdique forme avec les acides phosphorique, arsénique ou silicique, en même temps que de l'ammoniaque et de l'eau, des composés insolubles remarquables; le premier surtout est bien connu et sa formation a été utilisée pour la recherche et le dosage de l'acide phosphorique.

Acide hypermolybdique $M^2O^7.4H^2O$. — L'hydrate molybdique, peu soluble dans l'eau et dans les acides, se dissout au contraire aisément dans l'eau oxygénée, lorsqu'on chauffe faiblement; il se fait une liqueur jaune, qui ne forme plus ni de précipité de phosphomolybdate ammoniacal en liqueur acide (Péchard), ni de molybdate ammoniocobaltique en liqueur neutre (A. Carnot). Il s'est donc formé une nouvelle combinaison offrant des propriétés différentes de l'acide molybdique.

En faisant, de même, agir l'eau oxygénée sur le molybdate neutre de potassium, peu soluble dans l'eau, on obtient facilement sa dissolution en une liqueur jaune orangé, qui, évaporée

doucement, laisse déposer des cristaux jaunes $K^2Mo^2O^8.4H^2O$. Le molybdate d'ammonium fournit également un sel bien cristallisé $(AzH^4)^2 Mo^2O^8.H^2O$. L'acide hypermolybdique lui-même n'a pas été isolé; mais on a pu lui attribuer avec vraisemblance la formule $M^2O^7.4H^2O$ (Péchard[1]).

La découverte des hypermolybdates a donné l'explication du fait antérieurement connu de la coloration orangée prise par une solution de molybdate, quand on y introduit de l'eau oxygénée (Schœne, 1870; Crismer, 1888; Denigès, 1890 et 1892[2]).

On a proposé d'employer le molybdate d'ammonium fortement acidifié par l'acide sulfurique pour former un réactif très sensible où il suffit de mêler quelques gouttes d'un liquide contenant un peu d'eau oxygénée, pour produire une coloration jaune ou même orangée, suivant la proportion d'eau oxygénée.

DISSOLUTIONS ACIDES OU BASIQUES DES OXYDES DE MOLYBDÈNE

1° **Sels de sesquioxyde** Mo^2O^3.

Les dissolutions sont rouges lorsqu'elles sont étendues, brunes si elles sont concentrées; les sels solides sont bruns ou presque noirs et se colorent en bleu au contact de l'air.

Les solutions donnent, par l'addition de potasse, un précipité brun gélatineux d'hydrate de sesquioxyde, très rapidement altérable et fort difficile à laver; par l'ammoniaque, un précipité complet, assez altérable.

Les carbonates et les bicarbonates donnent un précipité qui se redissout dans un excès de réactif et se dépose presque en entier à l'ébullition.

Le carbonate d'ammonium forme aussi un précipité brun, qu'il redissout de même entièrement et qui se dépose de nouveau par ébullition prolongée.

L'hydrogène sulfuré produit, à la longue, dans une solution chlorhydrique ou sulfurique, un précipité noir de sulfure difficilement complet.

Le sulfhydrate produit un précipité brun jaunâtre, qui se

1. *Comptes Rendus*, 1891, CXII, p. 720; — *B. Soc. ch.*, VI, p. 174.
2. *Bull. Soc. chim.*, 1892, I, p. 4.

redissout dans un excès de réactif en formant un sulfomolybdate rouge. La décomposition de ce sel par un acide étendu produit un précipité brun de trisulfure de molybdène, mêlé de soufre.

Les matières organiques gênent ou empêchent les premières réactions, mais ne paraissent pas influer sur celles de l'hydrogène sulfuré et du sulfhydrate.

2° **Sels de bioxyde MoO^2.**

Les sels solides sont bruns ; les solutions concentrées brunes et les solutions étendues rouges.

A part la coloration, les caractères sont à peu près les mêmes que ceux des sels de sesquioxyde ; l'hydrate précipité est brun, soluble lentement dans l'eau pure, rapidement dans les carbonates alcalins et ammoniacaux, qu'il colore en rouge.

L'hydrogène sulfuré produit, en liqueur acide, un précipité brun rougeâtre de bisulfure MoS^2.

Le bioxyde se dissout dans le cyanure de potassium et forme une liqueur d'un beau bleu, stable en présence des alcalis : c'est un cyanure double : $MoO^2Cy^2 + 2KCy$[1].

3° **Sels de trioxyde MoO^3 ou combinaisons des acides avec l'acide molybdique.**

Les acides azotique, chlorhydrique et sulfurique ne forment pas de véritables combinaisons avec l'acide molybdique ; versés dans un molybdate alcalin en dissolution, ils ne font qu'isoler l'acide et produire des précipités blancs, qui se dissolvent dans un excès d'acide. L'acide chlorhydrique gazeux, passant sur de l'acide molybdique à 200°, forme une chlorhydrine $MoO^3.HCl$, composé blanc cristallisé en longues aiguilles, volatil et soluble dans l'eau.

Mais l'acide molybdique s'unit avec quelques autres acides pour former des combinaisons qui jouent le rôle de véritables acides et donnent des sels bien définis. C'est ce qui a lieu

1. Péchard, *B. Soc. ch.*, 1894, t. II, p. 731.

avec l'acide silicique et les acides phosphorique, arsénique, vanadique.

L'acide silicomolybdique a pour formule $SiO^2.12MoO^3.26H^2O$ et forme des silicomolybdates alcalins $SiO^2.12MoO^3.2M^2O + nH^2O$.

L'acide phosphomolybdique $P^2O^5.24MoO^3 + 25H^2O$ donne les phosphomolybdates jaunes $P^2O^5.24MoO^3.3M^2O + 3H^2O$. Il y en a aussi de blancs, qui paraissent être $P^2O^5.5MoO^3.3M^2O$.

Les arséniomolybdates jaunes sont $As^2O^5.24MoO^3.3M^2O + nH^2O$.

On utilise pour quelques dosages les propriétés de ces sels alcalins ou ammoniacaux, qui sont presque insolubles dans les acides, notamment dans l'acide azotique très étendu, dans l'eau et surtout dans une solution azotique de molybdate d'ammonium. On se sert souvent de la précipitation en liqueur chaude ou tiède du phosphomolybdate d'ammonium.

On emploie quelquefois aussi l'acide phosphomolybdique pour précipiter de petites quantités de potasse ou d'ammoniaque ; on peut de même recourir à l'acide silicomolybdique pour faire avec les oxydes de césium et de rubidium des composés presque insolubles.

4° **Molybdates.**

L'acide molybdique MoO^3 forme avec les bases plusieurs sortes de sels : on appelle sels *normaux* ou neutres ceux qui répondent à la formule $MoO^3.M^2O$; il existe des sels *acides*, qui, avec une seule molécule de base, peuvent contenir 2, 3 et jusqu'à 10 molécules d'acide. Parmi les sels de cette espèce, alcalins et ammoniacaux, il faut partulièrement signaler:

Les heptamolybdates tribasiques $7MoO^3.3M^2O$ et, parmi eux, le molybdate ordinaire d'ammonium $7MoO^3.3Am^2O + 4H^2O$.

Ce sel est plus stable que le molybdate normal et se produit lorsqu'on évapore une dissolution d'acide molybdique dans l'ammoniaque. Il forme de beaux cristaux incolores ou légèrement bleuâtres du système clinorhombique. Sa dissolution dans l'eau, soumise à l'ébullition, donne des molybdates plus acides. Sa

solution azotique, pour laquelle on a proposé différentes formules de préparation[1], est spécialement employée pour la recherche et le dosage de l'acide orthophosphorique (Voir pages 531 et 534), avec lequel elle donne à froid et surtout à chaud un précipité jaune de phosphomolybdate d'ammonium, qui a pour formule, après dessiccation[2] :

$$P^2O^5.24MoO^3.3(AzH^4)^2O + 3H^2O.$$

On l'emploie beaucoup plus rarement pour former avec l'acide arsénique ou l'acide silicique des précipités correspondants, dont les formules ont été indiquées plus haut (p. 756).

Le molybdate d'ammonium et les molybdates alcalins en dissolution sont transformés par l'hydrogène sulfuré, par le sulfhydrate d'ammoniaque ou par les sulfures alcalins en *sulfomolybdates*, de composition semblable à celle des molybdates, mais avec substitution du soufre à l'oxygène. Ce sont donc des combinaisons du trisulfure de molybdène avec les sulfures basiques, dont la décomposition par un acide étendu, non oxydant, fournit un précipité brun de trisulfure hydraté.

Les *molybdates métalliques* sont, en général, peu solubles et se précipitent lorsqu'on mêle une solution neutre du métal (azotate ou chlorure) à une solution de molybdate de sodium. On peut utiliser ces réactions pour le dosage du molybdène,

1. La formule qui est le plus ordinairement employée consiste à dissoudre dans l'eau distillée chaude 150 grammes de molybdate d'ammonium cristallisé, étendre d'eau jusqu'à 1 litre, mélanger avec 1 litre d'acide azotique ($d = 1,20$), laisser trois ou quatre jours à la température de 60°, séparer par décantation le dépôt qui a pu se former et n'employer que la solution restée limpide. Ce réactif ne doit être employé que vers 40° pour fournir avec l'acide phosphorique un précipité répondant bien à la composition indiquée ci-dessus.

La formule suivante, indiquée par G. Meillère (*Journal de Ph. et de Ch.*, 6e série, III, p 61) donne un réactif très sensible et ne se décomposant pas à la température de 100° : Former une solution de molybdate à 15 0/0, comme dans la formule précédente; prendre 200 centimètres cubes de cette solution et ajouter 10 centimètres cubes d'acide sulfurique étendu d'eau, à volumes égaux, et ensuite 30 centimètres cubes d'acide azotique pur.

2 L'analyse nous a donné pour la composition centésimale du phosphomolybdate séché à 100° :

$(AzH^4)^2O$	4.097
P^2O^5	3,729
MoO^3	90,756
H^2O	1.418

en commençant par neutraliser assez exactement par l'acide azotique le molybdate alcalin, primitivement mêlé d'un excès d'alcali ou de carbonate alcalin.

Le *molybdate de baryum* $BaMoO^4$ se précipite à froid; il est presque insoluble dans l'eau (1/17200), plus soluble en présence d'azotate d'ammonium, entièrement soluble dans les acides.

Le *molybdate de calcium* $CaMoO^4$ n'est pas précipité à froid, mais se forme bien à chaud ou par addition d'alcool; le précipité est blanc, grenu, un peu soluble dans l'eau, mais insoluble dans l'alcool, qu'il faut employer aussi pour le lavage.

Le *molybdate de plomb* $PbMoO^4$ est blanc, grenu, soluble dans l'acide azotique étendu et dans la lessive de soude; il adhère assez fortement aux vases dans lesquels il se forme. Néanmoins il peut être employé utilement pour le dosage du molybdène; il n'est pas soluble dans l'acide acétique étendu.

Le *molybdate mercureux* Hg^2MoO^4 est un précipité jaune, un peu gélatineux, se déposant rapidement, insoluble seulement dans une solution assez concentrée d'azotate mercureux.

Le *molybdate de cadmium* $CdMoO^4$ est un précipité lourd, grenu, insoluble dans l'eau, mais soluble dans les acides, dans l'ammoniaque, dans le cyanure de potassium, lorsqu'il n'a pas été calciné. Ce sel se prête bien au dosage[1].

Réactions caractéristiques des molybdates.

Les solutions acides de molybdates prennent, sous l'action réductive du *zinc* métallique, une coloration *bleue*, *verte* ou *brune*, suivant la durée de la réaction, qui conduit de l'acide molybdique à peu près au sesquioxyde de molybdène.

Si, à la liqueur devenue *brune*, on ajoute un peu de molybdate, on produit la coloration *bleue* du molybdate de bioxyde.

On obtient aussi la coloration bleue en réduisant la solution chlorhydrique de molybdate par l'acide sulfureux ou par le sucre, l'alcool, l'acide tartrique, etc.

1. F. Smith et H. Bradbury, *D. ch. Ges.*, XXIV, p. 2930; — *Bull. Soc. chim.*, 1892, II, p. 279.

Un molybdate acidifié par un acide, l'acide sulfurique par exemple, prend, au contact de l'*eau oxygénée* ou du bioxyde de baryum ou de sodium, une coloration *jaune* ou *orangée*.

Le molybdate d'ammonium ou de potassium, légèrement acidifié par l'acide azotique, forme par l'addition d'un peu de phosphate, tel que celui de sodium, un précipité jaune de *phosphomolybdate* d'ammonium ou de potassium.

Un courant d'*hydrogène sulfuré* ou l'addition d'un sulfure alcalin dans une solution de molybdate alcalin donne naissance à un *sulfomolybdate* soluble, d'une belle couleur *rouge rubis*, que l'acide chlorhydrique décompose en donnant le *précipité rouge brun* de trisulfure hydraté.

Chalumeau. — L'acide molybdique se reconnaît assez bien, lorsqu'il n'est pas avec des oxydes colorants, comme ceux de fer, de cuivre, de cobalt. Seul, sur le charbon, à la flamme extérieure, l'acide molybdique se volatilise presque entièrement, en devenant brun au contact du charbon et laissant pour résidu un petit grain d'oxyde brun rougeâtre. Les vapeurs se condensent en une auréole jaune à chaud, blanche à froid, qui, chauffée, laisse une couche mince d'oxyde de molybdène rouge de cuivre. Le sulfure naturel MoS^2 donne les mêmes caractères, avec odeur de SO^2.

Sur le charbon, à la flamme intérieure, l'acide molybdique seul devient brun, puis blanc, et se transforme en une poudre grise de molybdène métallique, qui prend de l'éclat sous le pilon d'agate et qu'on peut séparer par lévigation.

Avec le carbonate de sodium, au F.O., il fond rapidement en un verre presque incolore ; au F.R., verre brun opaque, et même, après quelques minutes, poudre grise de molybdène métallique.

Avec le borax, dans le F.O., perle jaune à chaud, transparente et incolore à froid, s'il y a assez grand excès de borax ; perle un peu opaque, rouge foncé à chaud, bleuâtre à froid, s'il n'y a pas excès. Dans le F.R., perle brune opaque, s'il y a beaucoup de molybdène ; séparation de flocons brun noirâtre, si l'on chauffe beaucoup.

Avec le sel de phosphore dans la flamme extérieure, perle

verdâtre à chaud, presque incolore après refroidissement ; sur le charbon, perle d'un vert foncé. Dans la flamme intérieure, perle d'un vert noirâtre foncé, devenant verte et transparente à froid.

DOSAGE DU MOLYBDÈNE

On dose le molybdène à l'état de :

Sulfure MoS^2, dont 100 parties correspondent à 60 de Mo ou à 90 de MoO^3.

Oxyde MoO^2, dont 100 parties correspondent à 75 de Mo ou à 112,50 de MoO^3.

Molybdate de cadmium $CdMoO^4$, contenant 0/0 35,29 de Mo ou 52, 94 de MoO^3.

Dosage à l'état de MoS^2.

Le plus souvent, dans les analyses, on obtient le molybdène à l'état de sulfosel avec un excès de sulfhydrate. Quelquefois aussi on peut avoir à examiner des molybdates alcalins. Le second cas peut se ramener aisément au premier, en faisant arriver dans la liqueur neutre ou alcaline un grand excès d'hydrogène sulfuré.

Supposons que la liqueur contienne du sulfomolybdate, des sels alcalins et du sulfhydrate en excès.

On étend d'eau et on ajoute peu à peu de l'acide chlorhydrique faible, jusqu'à décomposition totale des sulfures alcalins. On chauffe doucement pour chasser l'acide sulfhydrique, le sulfure se dépose avec un peu de soufre libre. Sans attendre que la liqueur laiteuse ait déposé tout le soufre en suspension, on lave par décantation ; on purifie le précipité des sels alcalins en le dissolvant dans le sulfure d'ammonium et précipitant de nouveau, en liqueur étendue, par l'acide chlorhydrique. On obtient du trisulfure de molybdène avec soufre libre et un peu de chlorure d'ammonium. On filtre, sèche, brûle le filtre séparé, et place le précipité et les cendres dans un creuset de porcelaine à l'intérieur d'un creuset de terre avec charbons dans l'intervalle. On chauffe très doucement d'abord, pour expulser

le soufre et le sel ammoniac à température assez basse pour éviter une réaction sur le molybdène et une perte de chlorure. On calcine enfin au rouge vif pendant dix minutes, on retire le creuset et on pèse. L'augmentation de poids correspond au sulfure MoS^2.

On arrive plus sûrement à cette composition exacte, sans aucun excès de soufre, en opérant dans un courant d'hydrogène ou d'hydrogène sulfuré pur et sec ; on place la matière desséchée dans une nacelle de porcelaine tarée, que l'on dispose dans un tube de porcelaine ; on fait passer le courant gazeux et on chauffe très doucement, tant qu'il se dégage des vapeurs de chlorure d'ammonium, ce qui permet de mieux régler l'opération. On termine en chauffant dix minutes au rouge faible dans l'hydrogène ou au rouge vif dans l'hydrogène sulfuré [1]. On pèse le sulfure, qui présente exactement la composition correspondant à la formule MoS^2.

Dosage à l'état de MoO^2.

Supposons que l'on parte d'un molybdate alcalin. On commence par neutraliser l'excès d'alcali par l'acide azotique, puis on traite par l'azotate mercureux ($HgAzO^3$) ; on obtient un *précipité jaune*, dont l'insolubilité est à peu près complète à la condition qu'il y ait un fort excès de sel mercureux; il faut donc employer beaucoup de réactif et laver avec une dissolution presque saturée de ce sel, d'abord par décantation, puis sur le filtre, pour enlever les sels alcalins. On a pesé le filtre d'avance, on pèse encore après dessiccation à 100°. On sépare le précipité du papier et on pèse de nouveau, afin de rapporter les résultats au poids total du précipité.

Le précipité formé de molybdate, d'azotate et d'oxyde ou d'hydrocarbonate mercureux, provenant de l'action des alcalis ou des carbonates alcalins sur le réactif, est placé dans un creuset de porcelaine, dont le couvercle est percé d'un trou pour l'introduction d'un tube de porcelaine amenant de l'hy-

1. A. Carnot, *C. R.*, 21 juillet 1879.

drogène *sec* jusqu'au fond du creuset. Après que l'hydrogène a déplacé l'air, on chauffe le creuset avec une lampe à alcool. Il y a décomposition du sel de mercure, expulsion lente du métal volatilisé. On termine au rouge *sombre* pendant dix minutes, on laisse refroidir et on pèse. On admet la formule MoO^2.

Ce procédé est bien moins sûr que le premier, qui doit presque toujours être préféré. En chauffant jusqu'au rouge vif dans l'hydrogène *bien sec*, on peut arriver au molybdène pur, comme l'a montré Von der Pfordten; à une température intermédiaire, on aurait un composé moins oxygéné que MoO^2.

Les molybdates alcalins peuvent être également précipités par l'acétate de plomb; le précipité devient grenu par l'ébullition; après lavage à l'eau pure, puis à l'azotate d'ammonium, on sèche, détache du filtre, calcine et pèse[1].

Dosage à l'état de $CdMoO^4$.

Le dosage se fait bien sous cette forme en versant de l'azotate de cadmium[2] dans la dissolution alcaline presque exactement neutralisée par l'acide azotique; on porte à l'ébullition et on recueille le précipité sur un filtre, où on le lave à l'eau chaude; on sèche, sépare du papier et calcine légèrement; on traite par un peu d'acide azotique étendu pour achever le lavage et on pèse, après nouvelle calcination, le molybdate de cadmium $CdMoO^4$.

Dosage à l'état de MoO^3.

E. Péchard[3] a recommandé, comme sûr et exact, le dosage à l'état de chlorhydrine molybdique $MoO^3.2HCl$ ou à l'état d'anhydride molybdique pur, provenant de la décomposition du précédent à 100°.

Le molybdate alcalin étant chauffé à 440° dans une nacelle placée à l'intérieur d'un tube, si l'on y fait passer un courant de gaz acide chlorhydrique, le sel est entièrement décomposé et forme du chlorure alcalin et un composé d'acide molybdique

1. *Deutsch. chem. Gesellsch.*, 1871, p. 280.
2. Smith et Bradbury, *Deutsch. chem. Gesellsch.*, t. XXIV, p. 2930.
3. *Comptes Rendus*, 1892, t. CXIV, p. 173.

et d'acide chlorhydrique $MoO^3.2HCl$, qui se dépose au voisinage dans le tube, sous forme de longues aiguilles blanches solubles dans l'eau.

La dissolution, soumise à l'évaporation à 100°, se décompose avec dégagement d'acide chlorhydrique et formation d'un résidu blanc d'anhydride molybdique. On peut le peser dans le vase même où l'on a fait l'évaporation.

Il se fait toujours un léger enduit bleuâtre sur le tube, par suite de réduction partielle de l'acide molybdique. On le dissout aisément en lavant le tube avec de l'eau azotique et on continue de la même manière.

L'acide tungstique ne formant pas de composé volatil avec l'acide chlorhydrique, la méthode de dosage permet la séparation des deux *acides molybdique* et *tungstique* dans le mélange de leurs sels alcalins[1].

Pour l'analyse d'un molybdate ammoniacal, on peut se borner à chauffer jusqu'à 440° pour éliminer entièrement l'ammoniaque.

Précipitation à l'état de sulfure par l'hydrogène sulfuré.

La précipitation du molybdène par l'hydrogène sulfuré en liqueur acide est lente et, pour ce motif, rarement employée. On peut cependant trouver avantage à y recourir dans certains cas, pour faciliter quelques séparations, notamment celle du *molybdène* et du *tungstène*, qui se trouvent parfois ensemble dans des minerais métalliques, plombeux par exemple.

On arrive, par fusion avec du carbonate de sodium, à une solution alcaline contenant le molybdate et le tungstate alcalins, que l'on a ainsi isolés des oxydes et carbonates métalliques insolubles.

On sature presque exactement par l'acide chlorhydrique en ajoutant de l'acide tartrique, afin d'empêcher tout dépôt d'acide tungstique. On fait alors arriver un courant d'acide sulfhydrique, jusqu'à ce qu'il soit en grand excès, et on le laisse

1. *Comptes Rendus*, 1892, t. CXIV, p. 173 ; — *Bull. Soc. chim.*, 1892, 7, p. 207.

opérer en fiole fermée pendant vingt-quatre heures, soit à froid, soit à l'étuve. Il se fait un dépôt de sulfure de molybdène, qu'on sépare sur un filtre, et on s'assure si l'acide sulfhydrique ne produit plus aucun dépôt dans la solution filtrée.

On redissout le sulfure par du sulfhydrate d'ammoniaque, puis on décompose le sulfosel par l'acide chlorhydrique et on dose le molybdène en sulfure MoS^2, après calcination à l'abri de l'air au rouge très sombre dans l'hydrogène ou au rouge vif dans un courant d'hydrogène sulfuré.

Pour doser le tungstène, on évapore la liqueur jusqu'à sec, après y avoir ajouté, à la fin, de l'acide azotique et de l'azotate de sodium ; on chauffe au rouge sombre, pour détruire l'acide tartrique et on procède au dosage de l'acide tungstique en présence des sels alcalins.

Électrolyse.

Smith et *Hoskinson* avaient proposé l'électrolyse d'une solution de molybdate d'ammonium, soit ammoniacale, soit faiblement acide. Le molybdène se dépose sur la cathode à l'état d'hydrate de sesquioxyde d'abord irisé, puis devenant noir et dense. Le dépôt lavé à l'eau chaude est séché, puis grillé avec soin pour être transformé en anhydride molybdique que l'on pèse. La cathode est constituée par un creuset de platine (surface inconnue). L'intensité du courant est de 0,3 à 0,4 ampère et la température du liquide égale à 70° au moins.

Heidenreich a critiqué cette méthode, qui, d'après lui, occasionne des pertes inévitables, soit par précipitation incomplète, soit par volatilisation pendant la transformation finale du sesquioxyde en anhydride molybdique.

Smith et *Bradbury* ont indiqué un mode de dosage indirect du molybdène et du tungstène dans un mélange de molybdate et de tungstate alcalins. Il consiste à précipiter par un sel de cadmium et à peser ensemble le molybdate et le tungstate de cadmium, puis à dissoudre le précipité dans le cyanure de potassium et à soumettre la solution à l'électrolyse. On pèse le cadmium déposé et on n'a plus qu'à résoudre un système de

deux équations à deux inconnues pour trouver les poids du molybdène et du tungstène[1].

SÉPARATION DU MOLYBDÈNE

Séparation du molybdène et des métaux alcalins. — Le meilleur mode de séparation, en vue du dosage ultérieur des alcalis, consiste à précipiter le molybdate alcalin, presque exactement neutralisé par l'acide azotique, au moyen de l'azotate mercureux en excès. Après avoir reçu le molybdate mercureux sur un filtre, pour achever le dosage, comme il a été dit plus haut, on précipite le sel mercureux par l'hydrogène sulfuré, on chasse ce gaz par la chaleur et on évapore la dissolution pour peser le sel alcalin.

Molybdène et métaux alcalino-terreux. — La séparation se fait assez simplement en fondant la matière avec 3 parties de carbonate alcalin, reprenant par l'eau et filtrant ; le carbonate alcalino-terreux reste sur le filtre et peut être analysé, tandis que, dans la liqueur, le molybdate alcalin pourra être décomposé par l'azotate mercureux, comme ci-dessus.

Dans d'autres cas, on peut fondre le mélange avec 3 parties de carbonate de sodium et 3 parties de soufre ; on reprend par l'eau et on filtre. Le molybdène se trouve dans la solution à l'état de sulfomolybdate, qu'on décompose par l'acide chlorhydrique.

Molybdène et métaux terreux (aluminium, chrome, etc...). — Après dissolution par l'acide chlorhydrique, on étend d'eau et on fait arriver un courant rapide d'hydrogène sulfuré; on sature ensuite par l'ammoniaque d'une façon presque complète et on ajoute un excès de sulfhydrate pour précipiter l'alumine (ou l'oxyde de chrome) à froid ou en chauffant, tandis que le molybdène reste dissous à l'état de sulfomolybdate. On filtre et on procède aux dosages séparés de l'alumine et du sulfure de molybdène.

On pourrait, dans certains cas, précipiter le molybdène dans

1. *Deutsch. chem. Gesellsch.*, t. XXIV, p. 2930.

la liqueur acide par l'hydrogène sulfuré, en le laissant agir longtemps comme nous l'avons dit plus haut.

Molybdène et métaux divers. — La précipitation du molybdène par l'hydrogène sulfuré en liqueur acide permet sa séparation d'avec tous les métaux n'appartenant pas aux deux premiers groupes (t. I, p. 239).

La séparation d'avec le deuxième groupe se fait par le sulfure d'ammonium. En présence du cuivre, il faut employer de préférence le sulfure de sodium.

Pour la séparation d'avec l'arsenic, on se base sur la volatilité de ce dernier sulfure.

Le sulfure d'étain est séparé du sulfure de molybdène par ébullition avec de l'acide oxalique en présence d'un peu d'acide chlorhydrique (Clarke).

La séparation du molybdène d'avec l'or et le platine peut se faire par transformation en molybdate alcalin soluble dans l'eau.

Molybdène et tungstène. — Nous avons indiqué plus haut plusieurs procédés par lesquels on peut arriver au dosage séparé de ces deux corps, lorsque l'on a affaire à un mélange de molybdate et de tungstate alcalins. Nous avons employé avec succès la méthode de séparation par l'hydrogène sulfuré en liqueur très faiblement chlorhydrique en présence d'acide tartrique (Voir page 763).

Molybdène et titane, tantale ou niobium. — La séparation de l'acide molybdique d'avec les acides titanique, tantalique, niobique, peut se faire comme celle de l'acide tungstique au moyen du sulfhydrate d'ammoniaque ou du persulfure de sodium, comme il a été dit plus haut, page 737.

Molybdène, phosphore et arsenic. — Les trois acides se trouvant dans une dissolution alcaline ou ammoniacale, on précipite les acides phosphorique et arsénique par la mixture magnésienne; puis on sature la liqueur ammoniacale par l'hydrogène sulfuré et, décomposant le sulfosel formé par l'acide chlorhydrique, on fait déposer le sulfure de molybdène.

Comme le précipité de sels ammoniaco-magnésiens peut

retenir du molybdate, il faut répéter la précipitation, ou, en l'absence d'arsenic, redissoudre le précipité par l'acide chlorhydrique et séparer le molybdène entraîné au moyen d'un courant d'hydrogène sulfuré longtemps prolongé à chaud. Cette dernière méthode convient aussi pour s'assurer s'il n'y a pas d'arsenic avec le phosphore.

Dosage volumétrique du molybdène

1° Par le permanganate de potassium.

Cette méthode, due à Pisani[1], est fondée sur la réduction par le zinc de l'acide molybdique en dissolution dans l'acide chlorhydrique. Il se forme un sel de sesquioxyde de molybdène, dont la solution est d'un brun foncé. Lorsque ce résultat est obtenu, on décante la liqueur et on y ajoute l'eau employée à laver le résidu de zinc. Puis on fait disparaître la coloration brune par l'addition de permanganate ; la liqueur passe par le vert, devient incolore, et l'on est assuré qu'elle est entièrement oxydée, lorsqu'apparaît la coloration rose du permanganate en très léger excès.

D'après les observations de Werncke[2], la réduction ne s'effectuerait pas tout à fait jusqu'au sesquioxyde Mo^2O^3, mais jusqu'au degré exprimé par la formule $Mo^{12}O^{19}$. Les expériences de Von der Pfordten[3] ont montré, au contraire, que la réduction par le zinc peut conduire jusqu'à un oxyde inférieur au sesquioxyde dont l'état d'oxydation répond à la formule $Mo^5O^7 = MoO.2Mo^2O^3$; aussi l'auteur conseille-t-il de laisser la liqueur au contact de l'air, où, après très peu de temps, le protoxyde est ramené à l'état de sesquioxyde. Dès lors, l'opération doit être faite de la manière suivante.

La matière contenant environ $0^{gr},30$ de MoO^3 est dissoute dans un peu d'eau avec 50 à 60 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 27 0/0; on y introduit 8 à 10 grammes de

1. *Comptes Rendus*, t. LIX, p. 301.
2. *Zeitsch. f. anal. ch.*, t. XIV, p. 1 ; — *Bull. Soc. ch.*, 1875, II, p. 279.
3. *Deuts. ch. Gesell.*, 1882, p. 1925 ; — *Zeitsch. f. anal. ch.*, 1884, p. 418.

zinc en morceaux, dont on a exactement établi la teneur en fer, pour peu qu'il y en ait.

Lorsque la liqueur est devenue jaune, on la refroidit et on la décante dans une capsule de porcelaine, où l'on a mis environ 40 centimètres cubes d'acide sulfurique étendu et 20 centimètres cubes d'une solution préparée avec 200 grammes de sulfate de manganèse pour 1 litre; on ajoute un égal volume d'eau et on introduit, au moyen d'une pipette, une quantité de permanganate étendu juste suffisante pour faire apparaître dans la liqueur, après agitation vive, la coloration rose qui indique la peroxydation complète. On retranche le volume correspondant au fer contenu dans le zinc et celui nécessaire pour produire la coloration d'un égal volume d'eau. Les résultats sont très exacts.

Le permanganate, au lieu d'être titré d'après le sel ferreux ou l'acide oxalique, peut l'être d'après une quantité connue de molybdate d'ammonium pur et de teneur connue. De cette façon, en opérant exactement de même dans le titrage et dans le dosage, on écarte la cause d'erreur qui pourrait provenir d'une incertitude sur l'état d'oxydation du molybdène après la réduction par le zinc. La teneur en molybdène du sel ammoniacal est déterminée par réduction dans un creuset de Rose d'un poids connu de ce sel, au moyen de l'hydrogène bien sec, employé d'abord à 170° C dans une étuve à air, puis à très haute température sur un brûleur à gaz. On dégage ainsi successivement l'ammoniaque et, sans perte, on réduit successivement à l'état de MoO^2 et à l'état de molybdène pur[1].

2° **Par l'iodure de potassium.**

F. Mauro et L. Danesi[2] ont proposé de faire le dosage de l'acide molybdique par le procédé iodométrique, en utilisant la réaction qu'il produit sur l'iodure de potassium dans une solution chlorhydrique concentrée :

$$MoO^3 + 2HI = MoO^2I + I + H^2O.$$

1. Von den Pfordten, *Zeitsch. f. anal. ch.*, 1884, p. 414.
2. *Gazetta chim. ital.*, 1881, p. 286; — *Zeitsch. f. anal. ch.*, 1881, p. 507.

Il se fait un oxyiodure, correspondant au pentachlorure, tandis qu'il y a mise en liberté d'une quantité d'iode proportionnelle à la quantité d'acide molybdique : 127 parties d'iode libre correspondant à 144 parties d'anhydride molybdique. La réaction se détermine à froid; mais elle n'est complète que lorsque la liqueur a été chauffée. La détermination de l'iode libre se fait au moyen d'une solution titrée d'hyposulfite.

Les auteurs conseillent d'opérer dans les conditions suivantes.

Il convient d'employer seulement $0^{gr},20$ à $0^{gr},50$ du molybdate à analyser; on introduit la matière dans un tube de verre de 1 centimètre environ de diamètre intérieur fermé à une extrémité; on la dissout par 2 centimètres cubes et demi d'acide chlorhydrique ($d = 1,20$); on chasse l'air par de l'anhydride carbonique; on verse 1 gramme et demi d'iodure de potassium dissous dans un égal poids d'eau, et on ferme à la lampe la seconde extrémité du tube, puis on chauffe dans l'eau bouillante pendant une heure et demie. Après refroidissement complet, on ouvre le tube, on ajoute de l'eau, et on verse le tout dans une fiole avec de l'eau froide. On s'occupe aussitôt d'estimer l'iode mis en liberté à l'aide d'une solution 1/20 normale, qu'on verse d'une burette graduée jusqu'à ce que la coloration rouge brun soit devenue très faible; on ajoute alors un peu d'empois d'amidon et on complète la réaction. Lorsque les dernières traces d'iode libre ont disparu, la teinte sombre de la liqueur fait place à une coloration orange très claire.

L'opération est assez rapide, et les résultats très approchés.

MINÉRAUX DU MOLYBDÈNE

Molybdénite ou sulfure de molybdène.

Ce minéral a été trouvé en veinules irrégulières ou en mouches isolées dans les roches granitiques, les granulites et les pegmatites, notamment en Corse, où on a cherché à l'exploiter, dans la Haute-Saône (à Château-Lambert), où il est

associé à la chalcopyrite, dans les gîtes d'étain de Montebras (Creuse), de Vaulry (Haute-Vienne), de Meymac (Corrèze), ainsi que dans les gisements stannifères de la Saxe, en Norvège, en Cumberland, etc. C'est un minéral lamelleux ou grenu, rarement en cristaux un peu nets; il est gris bleuâtre, mou, tachant en gris les doigts et le papier. Cette propriété, qui le fait reconnaître aisément de la plupart des minéraux, permettrait de le confondre avec le graphite; mais, au lieu d'un trait gris, il donne sur la porcelaine une trace verdâtre et il a une densité plus grande que le graphite, voisine de 4,60.

Il est attaqué facilement par les oxydants, lentement par l'acide chlorhydrique concentré.

Analyse. — On prend un échantillon bien exempt de gangue. Deux opérations sont nécessaires pour le dosage du soufre et du molybdène.

1° *Dosage du soufre.* — On porphyrise 1 gramme et on traite par une dissolution concentrée de potasse pure, on chauffe à 100° et on fait passer un courant de chlore. Tout est dissous en quelques minutes. On acidifie par l'acide chlorhydrique, on chauffe doucement pour chasser le chlore et on ajoute du chlorure de baryum pour faire déposer le sulfate, sans porter à l'ébullition, qui pourrait donner lieu à une précipitation partielle de l'acide molybdique. On lave plusieurs fois par décantation à froid; on peut ensuite faire bouillir et laver le précipité à l'eau bouillante, sécher, calciner et peser.

2° *Dosage du molybdène.* — On traite 1 ou 2 grammes du minéral par l'eau régale sans chercher à dissoudre tout le soufre; on étend d'eau la liqueur, on ajoute de l'ammoniaque et du sulfhydrate. S'il n'y a aucun précipité de sulfures métalliques, on peut calculer le molybdène par différence, au moyen du poids de soufre trouvé. — S'il y a un précipité noir, on filtre, on analyse le précipité; quant au molybdène, on le précipite de la liqueur de sulfosels par l'acide chlorhydrique et on le pèse à l'état de sulfure MoS^2, après calcination dans les conditions indiquées.

On peut aussi, suivant l'exemple de P. Jannasch, analyser la

molybdénite par grillage du minerai en poudre impalpable, placé dans une nacelle de platine à l'intérieur d'un tube à combustion, où l'on fait passer un courant d'oxygène au rouge naissant; il ne faut pas chauffer davantage pour n'avoir pas d'entraînement d'anhydride molybdique dans le courant gazeux.

Les produits de la combustion sont reçus dans des flacons laveurs renfermant 150 centimètres cubes d'eau oxygénée à 3 0/0. La calcination dure une heure et demie environ. Tout le soufre est alors converti en acide sulfurique.

On reprend le résidu par l'ammoniaque, qui laisse du quartz et de l'oxyde ferrique.

On chasse tout l'excès d'ammoniaque de la liqueur au bain-marie et on précipite l'acide molybdique par l'azotate mercureux. Le précipité est lavé à l'eau légèrement azotique, puis séché et calciné dans un courant d'hydrogène, de manière à obtenir le molybdène métallique[1].

Voici quelques analyses de molybdénite :

	Altenberg. Brandes.	Chester. Seybert.	Bohüslan. Svanberg et Struve
Molybdène.....	59,6	59,42	57,15
Soufre.....	40,4	39,68	39,71
Gangue.....	»	»	3,14

Wulfénite ou molybdate de plomb.

Ce composé a été signalé avec d'autres minerais de plomb à Bleiberg (Carinthie), à Przibram (Bohême), à Badenweiler (Bade), à Annaberg (Saxe), à Meymac (Corrèze), etc. Il se présente en tables carrées ou en octaèdres à base carrée, dont la couleur varie du jaune clair au jaune brun. Éclat vif, cassure conchoïdale. Au chalumeau, il décrépite et fond facilement. Attaqué par l'acide chlorhydrique bouillant, il fournit du chlorure de plomb et un résidu que le zinc transforme en une liqueur bleue. Dureté = 3; poussière blanc jaunâtre. Densité = 6,3 à 6,9.

Analyse. — Après porphyrisation soignée, on fait fondre au creuset de platine avec 5 parties de carbonate de sodium

1. *Bull. Soc. chim.*, 1892, t. VIII, p. 661.

pendant un quart d'heure, en prenant soin de remuer souvent avec une spatule. La masse refroidie est épuisée par l'eau bouillante. La partie insoluble, recueillie et lavée sur un filtre, contient le carbonate de plomb, l'oxyde de fer, etc... La liqueur et les eaux de lavage renferment le molybdate et l'excès de carbonate alcalin.

Le résidu est dissous dans l'acide chlorhydrique étendu et chaud; la liqueur ainsi obtenue sert à la précipitation du plomb par l'hydrogène sulfuré, du fer par l'ammoniaque, etc.

Enfin la liqueur alcaline est utilisée pour le dosage du molybdène. S'il y a doute, on recherche le tungstène par la méthode indiquée plus haut (p. 763).

Voici quelques résultats d'analyses de wulfénite :

	Carinthia. Parry.	Zacatecas. Bergmann.	Phenixville. Smith.
Acide molybdique.....	39,30	37,65	38,68
Oxyde de plomb	60,35	62,35	60,48

Acide phosphomolybdique.

La méthode étudiée par Debray pour l'analyse de l'acide phosphomolybdique mérite d'être rappelée.

On chauffe au rouge naissant, dans une capsule de porcelaine placée dans un courant d'hydrogène sulfuré, un mélange d'acide phosphomolybdique et de chaux.

On remplace ensuite le courant de gaz sulfhydrique par un courant de gaz chlorhydrique.

Il se forme du sulfure de molybdène cristallisé, en même temps que du chlorure et du chlorophosphate de calcium. Le chlorure de calcium est éliminé par lavage à l'eau ; le chlorophosphate est dissous par l'acide chlorhydrique et on dose l'acide phosphorique dans la liqueur ; le sulfure de molybdène insoluble est pesé avec les précautions habituelles.

Phosphomolybdates alcalins.

La méthode ci-dessus ne convient pas pour le dosage de l'alcali, car il y aurait volatilisation partielle sous forme de chlorure à la température élevée de l'opération.

Pour doser l'alcali, on dissout le phosphomolybdate dans un excès d'ammoniaque et l'on ajoute une solution ammoniacale d'azotate d'argent. On précipite à l'ébullition successivement du phosphate d'argent jaune, cristallin, puis du molybdate d'argent incolore, également cristallin. L'alcali peut être ensuite facilement dosé dans la liqueur après séparation de l'excès d'argent.

Dans le cas du phosphomolybdate d'ammonium, on opèrera de la façon suivante : une première prise d'essai est dissoute dans l'ammoniaque, on précipite l'acide phosphorique par la mixture magnésienne, puis le molybdène par l'hydrogène sulfuré et l'acide chlorhydrique, comme nous l'avons déjà dit (p. 756). L'ammoniaque est dosée volumétriquement dans une prise d'essai spéciale, après distillation avec une lessive de potasse. L'eau est calculée par différence (Ad. Carnot).

VANADIUM

Va = 51,3

ÉTAT NATUREL. — PRINCIPAUX COMPOSÉS

Le vanadium a été découvert, en 1803, dans un minerai de plomb de Zimapan (Mexique) par Del Rio, qui le nomma *érythronium;* mais il crut plus tard, avec Collet-Descotils, que c'était du chrome impur. En 1830, Sefstrœm reconnut un élément nouveau dans un fer très ductile de Taberg (Suède) et ensuite dans les scories d'affinage de ce fer; il le nomma *vanadium.* Wœhler montra que c'était le même corps que celui trouvé par Del Rio dans la vanadinite; mais le nom donné par le chimiste suédois fut adopté.

L'étude des composés du vanadium fut surtout faite par Berzélius, en 1831, et par Roscoë, en 1868. Le chimiste anglais obtint pour la première fois le vanadium pur, tandis que Berzélius avait considéré comme tel le bioxyde ou l'azoture de vanadium et comme chlorures et sulfures des oxychlorures et oxysulfures.

Le vanadium entre, à l'état d'acide vanadique, dans quelques minéraux riches, comme les vanadates de cuivre et de plomb ou le chlorovanadate de plomb, tout à fait comparable aux chlorophosphate et chloroarséniate de plomb; mais il se rencontre, en outre, dans un grand nombre de matières diverses, telles que : les grès cuprifères du Cheshire d'où le tirait Roscoë, les minerais de fer de Taberg (Suède), ceux du Cleveland et du Wittshire (Angleterre), les minerais oolithiques de l'infralias à Mazenay (Saône-et-Loire), les minerais argileux des Baux (Bouches-du-Rhône) et les bauxites de diverses localités,

les argiles de beaucoup de provenances, par exemple Vanves, Gentilly, Dreux, Forges-les-Eaux... et quelques roches calcaires des environs de Paris.

On l'a également trouvé dans plusieurs minéraux plus ou moins rares : la cérite, la pechblende et la carnotite du Colorado, le rutile de Saint-Yrieix (Haute-Vienne).

On l'a rencontré dans un gisement de houille du Chili, dont les cendres sont devenues, vers 1893, une matière première de quelque importance pour l'extraction du vanadium. L'analyse de laves, de cendres volcaniques et de plantes poussées sur l'Etna, y a fait reconnaître la présence de vanadium (Ricciardi, 1883).

Outre les minéraux et les roches, on peut citer quelques produits métallurgiques renfermant du vanadium ; certains fers et les scories correspondantes, comme ceux de Taberg, et surtout aujourd'hui les scories basiques produites dans la déphosphoration des fontes fabriquées avec des minerais vanadifères, comme étaient, vers 1880, celles du Creusot, provenant du traitement des minerais de Mazenay, où la teneur en vanadium dépassait 1 0/0.

Le vanadium métallique a été obtenu par Roscoë en réduisant, au moyen de l'hydrogène purifié par l'action de la mousse de platine et de l'anhydride phosphorique, le tétrachlorure de vanadium parfaitement exempt d'oxygène.

La réduction s'achève très lentement (de quarante à quatre-vingts heures pour 1 à 4 grammes de chlorure) dans une nacelle chauffée au rouge à l'intérieur d'un tube de porcelaine ; il est indispensable, pour n'avoir pas d'explosion, de réduire d'abord le tétrachlorure volatil en bichlorure solide et non volatil, pour décomposer ultérieurement celui-ci par le sodium, toujours dans le courant d'hydrogène rigoureusement pur. Ce sont des conditions fort difficiles à réaliser.

Le vanadium à peu près pur obtenu de cette façon est une poudre blanc grisâtre, qui présente au microscope l'aspect cristallin, brillant, avec l'éclat de l'argent. Son poids spécifique est 5,5. Il n'est ni fusible, ni volatil au rouge blanc ;

mais, à l'air, il se transforme successivement par la chaleur en oxydes brun, puis noir, bleu et rouge brun foncé. Il ne s'altère pas à froid par l'action de l'air, ni par celle de l'eau jusqu'à 100°.

Moissan a obtenu de la fonte de vanadium, renfermant jusqu'à 25 0/0 de carbone, en chauffant le métavanadate d'ammonium pur jusqu'à formation d'anhydride vanadique brun, puis mêlant à du charbon de sucre et chauffant au four électrique dans l'arc fourni par une machine de 250 chevaux et mesurant 1.200 ampères avec 80-90 volts. Le poids spécifique de ce carbure de vanadium est 5,3.

Dans des expériences ultérieures[1], Moissan a obtenu des carbures à 15, à 10 et enfin à 5 0/0 de C seulement en ne chauffant que deux minutes dans un tube de charbon avec courant d'hydrogène sous 1.000 ampères et 60 volts.

En chauffant neuf à dix minutes avec 900 ampères et 50 volts, il est arrivé à un carbure cristallisé VaC (18,51 0/0 C). Ce carbure, dont la densité est 5,36, est inattaquable par les acides chlorhydrique et sulfurique, mais attaqué par l'acide azotique à froid.

Le vanadium, chauffé dans un courant de chlore, donne $VaCl^4$ et, dans un courant d'azote, VaAz. La réduction de l'acide vanadique par l'hydrogène donne seulement le composé VaO.

Cet oxyde VaO se conduit à peu près comme un radical simple. On le désigne souvent sous le nom de *vanadyle*. Il a été considéré, au début, comme étant le vanadium lui-même : Berzélius lui attribuait le poids atomique 68,5, qui s'écarte peu de la somme des poids atomiques admis aujourd'hui pour les composants :

$$51,3 + 16 = 67,3.$$

La décomposition de l'acide vanadique par le potassium dans un courant d'azote au rouge sombre, ou celle du chlorure de vanadium par le gaz ammoniac produit VaAz. Berzélius avait pris ce composé pour le métal et l'oxychlorure

1. *Bull. Soc. chim.* 1896 ; XV, p. 1279.

$VaOCl^3$ pour un trichlorure, en sorte qu'on devait rapprocher ces composés de ceux du tungstène et du molybdène, tandis que, depuis les travaux de Roscoë, on les compare plutôt aux composés du phosphore et de l'arsenic ; on observe d'ailleurs plusieurs cas d'isomorphisme entre des minéraux de composition semblable formés par ces trois éléments, par exemple :

$(Va^2O^5.3PbO)^3 + PbCl^2$, vanadinite ;

$(P^2O^5.3PbO)^3 + PbCl^2$, pyromorphite ;

$(As^2O^5.3PbO)^3 + PbCl^2$, mimétèse.

Chlorures. — D'après les travaux de Roscoë, il existe trois chlorures :

$VaCl^2$, bichlorure de vanadium, en tables micacées vert pomme, obtenu en faisant passer un courant d'hydrogène et de tétrachlorure $VaCl^4$ dans un tube au rouge sombre ;

$VaCl^3$, trichlorure, formé par ébullition prolongée de $VaCl^4$;

$VaCl^4$, tétrachlorure, obtenu en chauffant le métal ou l'azoture VaAz dans un courant de chlore.

Oxychlorures. — Le trichlorure de vanadyle $VaOCl^3$, liquide jaune d'or, distillant à 126°,7, s'obtient par l'action au rouge sombre d'un courant de chlore sur du trioxyde Va^2O^3 ou plus facilement sur de l'anhydride vanadique Va^2O^5 mêlé de charbon, ou bien en chauffant un mélange intime de vanadinite porphyrisée et de noir de fumée empâté d'huile dans un courant de chlore sec à l'intérieur d'un tube en verre vert, chauffé à 300° ; les vapeurs distillées se condensent dans des ampoules[1].

Le dichlorure de vanadyle $VaOCl^2$, préparé en chauffant le précédent avec du zinc vers 400°, se sublime en tables d'un vert clair.

Le protochlorure de vanadyle VaOCl s'obtient en lamelles brunes, solubles dans l'eau en vert foncé, par l'action de l'hydrogène sur le trichlorure $VaOCl^3$.

Le protochlorure de divanadyle, Va^2O^2Cl, enduit ressemblant à l'or mussif, insoluble dans l'eau, se forme en même temps que le précédent.

Bromures et oxybromures. — $VaBr^3$, $VaOBr^2$, $Va^2O^3Br^4$.

1. L'Hote, *C. R.*, 1885 ; — *Soc. ch.*, 1886, I, p. 339.

Fluoxyvanadate. — $Va^2O^5.2VaOFl^3\ 6KFl + 2H^2O$ s'obtient en dissolvant Va^2O^5 dans les fluorhydrates alcalins.

Azotures de vanadium. — L'azoture VaAz peut être préparé en faisant agir le gaz ammoniac sur le trichlorure de vanadyle $VaOCl^3$. A température assez basse, il se produit une réaction vive et l'on obtient une poudre brune, qui paraît être un diazoture $VaAz^2$.

En chauffant celle-ci au rouge blanc dans un courant de gaz ammoniac, il se fait une poudre d'un gris brun, mêlée de paillettes métalliques, qui est de l'azoture VaAz. C'est ce composé qui avait été regardé par Berzélius comme étant le véritable métal. On l'obtient plus aisément par un courant de gaz ammoniac sur du vanadate d'ammonium, ou sur l'oxyde Va^2O^3, chauffé au rouge dans une nacelle de platine.

Sulfures de vanadium. — On prépare le trisulfure Va^2S^3 en chauffant un oxyde ou un chlorure de vanadium dans l'hydrogène sulfuré ou la vapeur de sulfure de carbone. Ce sulfure, chauffé dans un courant d'hydrogène, fournit le disulfure Va^2S^2 et, dans la vapeur de soufre à 400°, le pentasulfure Va^2S^5.

L'action de l'hydrogène sulfuré sur les solutions de sels vanadiques et de sels hypovanadiques forme des sels sulfurés correspondants (sulfovanadates et sulfhypovanadates), dont la décomposition par un acide forme des oxysulfures $Va^2O^2S^3$ et $Va^2O^2S^2$ ou sulfures de vanadyle $(VaO)^2S^2$ et $(VaO)^2S^3$. Ces composés sont solubles dans les sulfures alcalins et dans le sulfhydrate d'ammoniaque, qu'ils colorent en rouge.

Oxydes de vanadium. — On connaît cinq oxydes :

$$Va^2O,\quad Va^2O^2,\quad Va^2O^3,\quad Va^2O^4,\quad Va^2O^5.$$

Le *protoxyde* Va^2O est une poudre brune, produite par l'oxydation lente de vanadium à l'air. Il se suroxyde facilement à chaud.

Le *bioxyde de vanadium* ou *vanadyle* Va^2O^2 (ou VaO) se produit, lorsqu'on réduit l'acide vanadique par un métal alcalin (Berzélius) ou quand on fait passer le chlorure de vanadyle $VaOCl^3$ avec de l'hydrogène dans un tube chauffé

au rouge (Schaffarik). Il est gris, à éclat métallique, insoluble dans les acides simples, formant avec l'eau régale une solution bleue, à laquelle on arrive également au début, lorsqu'on réduit par le zinc une dissolution sulfurique étendue d'acide vanadique; en poussant plus loin la réduction, on obtient une liqueur verte et ensuite une liqueur violette.

Si l'on détermine au moyen du permanganate de potassium titré l'état d'oxydation de ces liqueurs, qui sont toujours ramenées par ce réactif au maximum d'oxydation, c'est-à-dire à Va^2O^5, on trouve, d'après Roscoë, que les diverses colorations correspondent aux compositions approximatives suivantes :

Une couleur verte ou bleu verdâtre	$Va^2O^5 + Va^2O^4$
— bleue	Va^2O^4
— vert bleuâtre	$Va^2O^4 + Va^2O^3$
— verte ou bleu violet	$Va^2O^3 + Va^2O^2$
— lavande	Va^2O^2

Cette dernière solution de sel de bioxyde de vanadium ou *sel hypovanadeux* est extrêmement oxydable.

Le *trioxyde de vanadium* ou *oxyde vanadeux* Va^2O^3 est obtenu par réduction de l'anhydride vanadique par l'hydrogène au rouge ou par le carbone en creuset brasqué. C'est une poudre noire, infusible, irréductible aux températures élevées par l'hydrogène ou par le carbone. Il brûle à l'air et s'oxyde même à froid en formant de petits cristaux bleus de tétroxyde Va^2O^4.

Après avoir neutralisé par un excès de zinc la liqueur de bioxyde Va^2O^2, formée comme ci-dessus, si l'on fait traverser la liqueur par un courant d'air, on a une solution brune, tenant Va^2O^3, qu'une goutte de HCl fait passer au vert.

Il forme avec les acides des *sels vanadeux* qui sont verts ou bleus à l'état d'hydrates, rouges s'ils sont anhydres, difficilement cristallisables.

Le *tétroxyde de vanadium* ou *anhydride hypovanadique* Va^2O^4 a été obtenu anhydre, noir, par Berzélius, en chauffant au rouge à l'abri de l'air, et mieux dans le gaz carbonique, un mélange de Va^2O^3 et de Va^2O^5 suivant les proportions moléculaires.

Par oxydation lente du trioxyde Va^2O^3 à l'air, il se fait des cristaux bleus brillants.

Le tétroxyde se combine avec les acides et avec les bases. Il se comporte comme base très faible avec les acides, il joue le rôle d'acide à l'égard des bases fortes, des alcalis par exemple.

Il se dissout dans les acides, d'autant mieux qu'il a été moins calciné, et forme des dissolutions bleues, que l'on obtient également par l'action de réducteurs (acides sulfureux, sulfhydrique, oxalique, glucose) sur les dissolutions acides d'acide vanadique. Ces combinaisons sont appelées *sels hypovanadiques* ou *sels de divanadyle*.

L'ammoniaque et les alcalis en grand excès précipitent les dissolutions de divanadyle en formant des dépôts brun foncé, très facilement oxydables à l'air. Les composés ainsi formés sont des *hypovanadates* $M^2O.2Va^2O^4 = M^2Va^4O^9$. Ceux d'ammonium et de métaux alcalins sont solubles dans l'eau ; ceux de baryum, de plomb, d'argent sont insolubles.

Plusieurs composés intermédiaires entre le tétroxyde et le pentoxyde ont été étudiés par Berzélius ; ils peuvent être envisagés comme des combinaisons de ces deux oxydes. Nous citerons : Va^2O^5,Va^2O^4 ; — $2Va^2O^5,Va^2O^4$; — $4Va^2O^5,Va^2O^4$.

Le *pentoxyde de vanadium* ou *anhydride vanadique* Va^2O^5 se prépare en décomposant par la chaleur le vanadate d'ammonium ou le vanadate mercurique, soit dans un creuset ouvert, soit dans un tube de porcelaine où l'on fait passer un courant d'air. Il s'obtient aussi en décomposant par l'eau le trichlorure de vanadyle $VaOCl^3$ (voir p. 777), puis évaporant à sec et fondant le résidu.

Le pentoxyde de vanadium est d'un jaune rougeâtre ; il fond sans décomposition en un liquide rouge, qui se prend en masse cristalline d'un brun foncé. Il n'est pas volatil. Il est légèrement soluble dans l'eau (1/1000), en donnant une solution jaune, acide au tournesol. L'hydrate est brun, semblable à l'hydrate ferrique. Il perd son eau par calcination.

Chauffé dans l'hydrogène au rouge sombre, il se transforme à peu près en tétroxyde Va^2O^4 ; au rouge vif, en courant rapide,

il passe à l'état de trioxyde Va^2O^3. Il est également réduit par le charbon en donnant Va^2O^3.

Acide pervanadique. — L'acide vanadique peut absorber de l'oxygène et semble former dans certains cas un composé suroxygéné. Les vanadates acides de potassium, sodium et lithium, ou bien l'acide vanadique mêlé à des carbonates alcalins, peuvent absorber, en fondant, plusieurs centimètres cubes d'oxygène par gramme d'acide vanadique ; pendant le refroidissement, ils abandonnent ce gaz vers 600°, en présentant le phénomène du rochage [1].

D'autre part, par voie humide, l'eau oxygénée colore fortement en rouge une dissolution acide de vanadate d'ammonium [2].

C'est ce qu'on a appelé la réaction de Barreswill.

La même coloration rouge apparaît, quand on fait agir l'éther contenant de l'eau oxygénée, ou l'éther ozonisé, ou l'essence de térébenthine ozonisée, sur une solution d'acide vanadique même extrêmement diluée. 1/84.000 de Va^2O^5 dissous dans une liqueur suffit à produire une coloration rose encore sensible au contact d'éther saturé d'eau oxygénée (G. Werther).

L'éther bleui par l'acide perchromique perd sa couleur bleue en présence de l'acide vanadique et passe au rouge [3].

CARACTÈRES DES SELS DE VANADIUM

Sans s'arrêter aux sels de Va^2O^3 ou sels vanadeux, on a à considérer les composés de :

Va^2O^4 { avec les acides = sels hypovanadiques.
avec les alcalis = hypovanadates.

Va^2O^5 { avec les acides = sels vanadiques.
avec les bases = vanadates.

En outre, il faut examiner les caractères des sulfhypovanadates $Va^2O^2S^2$ et des sulfovanadates $Va^2O^2S^3$.

1. Hautefeuille, *C. R.*, XC, p. 744.
2. Barreswill (1848), *Ann. de Ph. et Ch.*, 3e série, t. XX, p. 369.
3. Werther, voir *Encycl. chim.*, *Parmentier*, p. 137.

1° **Sels hypovanadiques.**

Les sels anhydres sont bruns, les sels hydratés ou dissous sont verts ou bleus ; quelques-uns sont cristallisés, comme le sulfate, qui se présente en aiguilles bleues.

La dissolution chlorhydrique présente les caractères suivants :

Alcalis. — Peu de réactif donne un précipité grisâtre devenant aussitôt brun. Un faible excès de réactif redissout ce précipité en formant une liqueur brune d'hypovanadate. Un grand excès d'alcalis précipite de nouveau, mais en partie seulement, et la liqueur reste brune, parce que l'hypovanadate est peu soluble en liqueur alcaline. Lavé à l'eau pure, le précipité se dissout en formant un liquide brun.

Carbonates alcalins. — Réactions tout à fait analogues.

Bicarbonates alcalins. — Il se produit d'abord un précipité brun, qui se redissout dans un excès de réactif. La liqueur se trouble par ébullition et dépose l'hypovanadate en majeure partie, tout en restant colorée en brun.

Ammoniaque. — Il se fait d'abord une dissolution brune, puis un très grand excès d'ammoniaque donne un précipité brun, considéré comme un *hypovanadate d'ammonium.* Le précipité est soluble dans l'eau ; il peut être complet en présence de beaucoup d'ammoniaque et de sels ammoniacaux.

Acide sulfhydrique. — Ce réactif ne donne rien dans une dissolution chlorhydrique concentrée de Va^2O^4 ou de $VaOCl^2$; il se fait un précipité partiel du vanadium, lorsque la liqueur est étendue et contient des métaux précipitables par l'hydrogène sulfuré, tels que le plomb ou le cuivre.

Sulfure d'ammonium. — Il se produit d'abord un précipité brun de sulfure, mais ce précipité est facilement soluble dans un excès du réactif ; il se fait alors un sulfhypovanadate rouge très foncé ; des traces de vanadium suffisent à donner une coloration pourpre sensible. Cette dissolution est très stable et ne dépose de sulfure de vanadium que par suite de la décomposition complète du sulfure alcalin.

Prussiate jaune. — Précipité jaune citron verdâtre, qui peu à peu devient vert à l'air.

Prussiate rouge. — Précipité vert jaunâtre.

Teinture de noix de galle. — Précipité bleu noir très foncé, comparable à une sorte d'encre.

Les matières organiques s'opposent aux précipitations par les alcalis, les carbonates et l'ammoniaque, mais n'empêchent pas les réactions par l'hydrogène sulfuré et le sulfure d'ammonium.

1° *bis.* **Hypovanadates.**

Les combinaisons du tétroxyde Va^2O^4 avec les alcalis sont brunes, solubles dans l'eau, peu solubles dans les alcalis et les sels alcalins ; l'hypovanadate ammoniacal est même insoluble dans l'ammoniaque et les sels ammoniacaux en grand excès, et cette propriété peut servir au dosage.

Les hypovanadates humides ou dissous sont très avides d'oxygène et, à l'air, les dissolutions se décolorent en se transformant en vanadates. Nous verrons plus loin que les vanadates cèdent au contraire très aisément une partie de l'oxygène qu'ils renferment. Cette facilité avec laquelle les composés du vanadium absorbent ou perdent de l'oxygène a été mise à profit dans l'industrie pour la formation des noirs d'aniline en présence d'un chlorate alcalin et d'acide chlorhydrique ; l'acide vanadique, même en très petite proportion, agit comme oxydant très actif.

Les hypovanadates alcalins dissous sont transformés par l'hydrogène sulfuré en sulfosels solubles rouges appelés *sulfhypovanadates*, contenant $(VaO)^2S^2$; les mêmes composés se produiraient par mélange des hypovanadates avec des monosulfures ; mais avec les polysulfures et le sulfhydrate d'ammoniaque tenant plus de soufre que les monosulfures, il se fait probablement aussi des sulfovanadates rouges $(VaO)^2S^3$.

Les dissolutions rouges de sulfosels, traitées par l'acide chlorhydrique, laissent déposer la majeure partie de l'oxysulfure de vanadium avec un peu de soufre ; mais on n'obtient la précipitation totale qu'à la condition de saturer à froid et très exactement, l'alcali par l'acide chlorhydrique étendu. Même dans ces conditions, le résultat est difficile à atteindre.

On précipite totalement le vanadium en ajoutant au sulfosel un excès d'un sel de cuivre (sulfate ou chlorure). Le sulfure de cuivre précipité entraîne la totalité de $Va^2O^2S^2$ et peut se laver facilement.

2° **Sels vanadiques.**

L'anhydride vanadique Va^2O^5 se dissout dans la plupart des acides, en donnant des solutions jaunes ou rouges, mais sans former de sels proprement dits. La dissolution dans l'acide chlorhydrique dégage du chlore par une douce chaleur et devient verte.

La réduction est plus rapide par l'acide sulfureux, l'hydrogène sulfuré, l'alcool, le sucre, l'acide oxalique, l'acide tartrique, ou encore par une lame de zinc ou de cuivre ; la dissolution devient bleue par la formation de sel hypovanadique ; mais on n'arrive à la composition du tétroxyde Va^2O^4 qu'après une action prolongée très longtemps à 75 ou 80°.

2° *bis*. **Vanadates.**

Le pentoxyde Va^2O^5 se comporte comme acide énergique vis-à-vis des bases fortes ; il forme des sels ordinairement solubles (sauf ceux de plomb et de mercure qui le sont très peu), appartenant à divers types :

$3M^2O.Va^2O^5$	Orthovanadates
$2M^2O.Va^2O^5$	Pyrovanadates
$M^2O.Va^2O^5$	Métavanadates
$2M^2O.Va^2O^5$	Sesquivanadates
$M^2O.2Va^2O^5$	Bivanadates
$M^2O.3Va^2O^5$	Trivanadates

Les premiers ont été désignés par les noms d'ortho, pyro et métavanadates, par analogie avec les phosphates et les arséniates, dont ils se rapprochent beaucoup, non seulement par leurs formules, mais par certaines propriétés.

Les vanadates naturels sont tribasiques (comme les phosphates), et quelques-uns sont combinés avec des chlorures à la façon des apatites, des pyromorphites, etc. ; mais beaucoup de vanadates artificiels sont monobasiques ou neutres (correspondant aux métaphosphates). D'autres renferment un excès

d'acide et leur composition répond à celle de sesqui-, de bi- et de trivanadates ; cela se présente notamment pour les sels ammoniacaux.

Les *vanadates d'ammonium* sont au nombre des plus intéressants de ces sels ; le vanadate neutre sert ordinairement à la préparation de tous les composés du vanadium.

On obtient le sel neutre ou *métavanadate d'ammonium* $Va^2O^5.(AzH^4)^2O$, ou AzH^4VaO^3, soit en ajoutant de l'ammoniaque à la dissolution jaune rougeâtre de l'acide vanadique dans l'ammoniaque, chauffant et laissant évaporer, soit en ajoutant un excès de sel ammoniac solide dans une dissolution de métavanadate de sodium (obtenu par fusion de Va^2O^5 avec Na^2CO^3, dissolution et cristallisation).

Le vanadate ammoniacal se dépose en petits grains blancs cristallins, à cause de son insolubilité dans l'eau saturée de sel ammoniac, — propriété qui peut être utilisée pour le dosage et pour la séparation de l'acide vanadique.

Le métavanadate d'ammonium subit aisément une dissociation dans l'eau et surtout dans l'eau chaude. Aussi ce sel blanc forme-t-il avec l'eau froide une dissolution incolore et avec l'eau chaude une solution jaune ; en prolongeant l'ébullition, la solution passe au rouge orangé, en même temps qu'il se dégage de l'ammoniaque.

Additionnée d'un peu d'acide acétique, la solution de vanadate neutre devient orangée et même rouge grenat à chaud, si elle est concentrée.

Évaporée, elle donne des cristaux rouge grenat, à reflets dorés, de *bivanadate* $2Va^2O^5.Am^2O.3H^2O$ et, dans d'autres circonstances, des cristaux rouges, transparents, de *sesquivanadate* $2Am^2O.3Va^2O^5.H^2O$.

L'ébullition du vanadate neutre, entretenue longtemps, ou celle du vanadate acidifié par l'acide acétique pendant peu de temps, donne lieu à un trouble rouge, puis à un dépôt de paillettes jaunes, qui sont du *trivanadate* $3Va^2O^5.Am^2O$. Ce sel est le plus stable des vanadates ammoniacaux et se produit dans bien des circonstances.

Les *vanadates alcalins* en dissolution ont des propriétés analogues à celle des vanadates ammoniacaux. Les vanadates neutres sont solubles dans l'eau et peu solubles dans l'alcool et dans les liqueurs alcalines.

Par voie sèche, ils présentent le phénomène curieux d'une absorption de l'oxygène de l'air pendant la fusion et de son dégagement avec rochage pendant le refroidissement. Le vanadate de lithium surtout absorbe jusqu'à 8 fois son volume d'oxygène, qu'il abandonne vers 600° en se solidifiant (Hautefeuille).

Les vanadates solubles, alcalins et ammoniacaux, sont transformés par l'hydrogène sulfuré, par le sulfhydrate d'ammoniaque ou par les sulfures alcalins en *sulfovanadates*, dont les dissolutions sont rouges et dont la décomposition par un acide très étendu et sans excès donne un précipité brun d'oxysulfure de vanadium ou trisulfure de vanadyle $(VaO)^2S^3$. Comme pour les sulfhypovanadates, il est difficile d'obtenir une précipitation complète et de ne pas redissoudre un peu de sulfure pendant le lavage à l'eau, à cause de sa très facile altération à l'air. La précipitation est plus facilement complète en présence d'un sel de cuivre.

Les vanadates métalliques sont, en général, peu solubles dans l'eau et facilement solubles dans les acides, notamment dans l'acide azotique, qui met l'acide vanadique en liberté sans le décomposer. Tous ces vanadates sont décomposés par ébullition ou par fusion avec les carbonates alcalins.

Beaucoup d'entre eux peuvent être préparés à l'état cristallisé par des opérations de voie sèche[1].

Plusieurs s'obtiennent par voie humide et peuvent servir pour le dosage ou la séparation de l'acide vanadique. Citons notamment la production, par double décomposition en liqueur légèrement ammoniacale, du vanadate de *baryum* $Va^2O^5.2BaO.(AzH^4)^2O$ et du vanadate de *manganèse* $Va^2O^5.2MnO.(AzH^4)^2O$; celle en liqueur faiblement acétique du vanadate d'*uranyle*

1. Ditte, *C. R.*, 1887.

et d'ammonium $Va^2O^5.2U^2O^3.(AzH^4)^2O$ et du vanadate de *bismuth* $Va^2O^5.Bi^2O^3$. Ces combinaisons marquent une analogie de plus entre les vanadates et les phosphates ou les arséniates[1].

Caractères distinctifs du vanadium.

Au chalumeau. — Les oxydes du vanadium présentent des caractères assez nets, lorsqu'ils sont exempts de tout oxyde métallique et, en particulier, d'oxyde de fer.

Chauffés seuls, à la flamme intérieure et sur le charbon, ils sont ramenés à l'état de trioxyde noir ; à la flamme extérieure, ils passent à l'état de pentoxyde brun foncé.

Avec la soude, on obtient une perle bien fondue, brune avec la flamme intérieure, verdâtre avec la flamme oxydante, dont la solution, acidifiée par un peu d'acide acétique, produit avec l'azotate d'argent un précipité jaune.

Avec le borax ou le sel de phosphore, on obtient une perle limpide, — incolore ou jaune suivant la proportion de vanadium dans la flamme extérieure, — mais surtout d'un *beau vert* dans la flamme intérieure.

Par voie humide. — En l'absence d'oxydes colorants, les solutions acides de pentoxyde de vanadium sont colorés en *jaune* ou *orangé*. Elles passent à la coloration *bleue* par l'action d'un réducteur : hydrogène sulfuré, acide sulfureux, alcool, acide oxalique. Le zinc produit successivement une coloration verte et ensuite bleue.

Lorsqu'on neutralise à chaud la solution d'acide vanadique par un alcali ou par l'ammoniaque, elle se décolore en passant à l'état de vanadate neutre.

L'addition de *sulfhydrate* y produit la coloration *rouge* des sulfovanadates.

Une solution de vanadate acidifiée légèrement et agitée avec de l'éther et de l'*eau oxygénée*, ou encore avec de l'essence de térébenthine oxydée, prend une coloration *rouge foncé* ou *rose*, suivant la quantité de vanadium. Cette coloration permet de reconnaître dans une solution 1 40.000 d'anhydride vana-

1. A. Carnot, *C. R.*, 1887.

dique ($0^{gr},025$ dans 1 litre); il y a encore une légère coloration rose avec 1/80.000 d'anhydride[1].

Le *tannin* produit sur un vanadate soluble, en liqueur neutre, un précipité, s'il y a plus de 1/1000 d'anhydride vanadique; une coloration d'un bleu noir intense, s'il y a 1/10.000 et d'un bleu encore bien net avec 1/100.000.

Pour la recherche du vanadium, on fond la substance avec du carbonate de sodium, on refroidit par l'eau, on neutralise l'alcali et on essaie la dissolution de tannin.

DOSAGE DU VANADIUM

Deux cas se présentent dans les analyses : on a le vanadium soit à l'état de *vanadate alcalin* en présence de beaucoup d'alcalis ou de sels alcalins, soit à l'état de *sulfovanadate* avec sulfhydrate ou sulfures alcalins.

1° **Vanadates alcalins.**

Précipitation à l'état de vanadate d'ammonium.

On acidifie légèrement par l'acide azotique, on verse de l'ammoniaque en excès et on ajoute des cristaux de chlorure d'ammonium jusqu'à saturation. Il se dépose lentement du métavanadate d'ammonium AzH^4VaO^3, à peu près insoluble dans une solution d'ammoniaque et de sel ammoniac sensiblement saturée de ce sel. Après 24 heures, on lave à froid par décantation avec de l'eau ammoniacale saturée de chlorure d'ammonium, puis à l'alcool; on filtre, sèche à 100°, sépare du filtre, qu'on brûle à part pour réunir les cendres, on calcine très lentement jusqu'à fusion dans une petite capsule de porcelaine tarée. L'augmentation de poids donne Va^2O^5.

1 de Va^2O^5 correspond à 0,562 de vanadium.

Il y a dans cette méthode de nombreuses causes d'erreurs. L'insolubilité du métavanadate dans la liqueur ammoniacale n'étant pas complète, on est obligé de concentrer la dissolution où on veut le précipiter, de ne faire qu'une seule précipitation

1. G. Werther, 1862.

et de laver peu; on risque de laisser une quantité très notable d'alcalis fixes et on peut néanmoins perdre du vanadium. Pendant la calcination, on doit opérer en capsule ouverte. On chauffe jusqu'à fusion et on s'arrête aussitôt pour éviter des pertes par volatilisation. Enfin la méthode ne permet pas une bonne séparation d'avec la potasse, qui est partiellement entraînée dans la précipitation.

Au lieu de doser à l'état de pentoxyde Va^2O^5, on peut également peser à l'état de trioxyde Va^2O^3, irréductible par H ou C au rouge, en soumettant le métavanadate d'ammonium, avec les cendres du filtre, à l'action d'un courant d'hydrogène pur et sec et chauffant très progressivement jusqu'au rouge vif. On n'a pas plus d'exactitude, mais on reconnaît mieux, à l'aspect de la matière plus ou moins agglomérée, s'il y a plus ou moins d'alcali retenu dans le précipité.

Hypovanadate d'ammonium.

Une autre méthode de précipitation due à Berzélius consiste à rendre la liqueur acide, puis à réduire par l'acide oxalique, enfin à précipiter la liqueur bleue par l'ammoniaque. L'hypovanadate d'ammonium est lavé à l'eau ammoniacale, puis transformé en Va^2O^5 par calcination au contact de l'air.

Vanadate de plomb.

Dans le cas d'un vanadate alcalin sans excès d'alcali et sans carbonate, on peut employer l'acétate de plomb (Roscoë). En solution acétique, il se fait un précipité complet de vanadate de plomb; mais ce précipité n'a pas une composition constante et ne peut servir a un dosage direct. On filtre, on le lave bien à l'eau faiblement acétique puis on sèche à 100° et pèse (P). On le redissout par l'acide azotique employé en quantité aussi faible que possible, puis on ajoute à la liqueur un petit excès d'acide sulfurique, on évapore jusqu'à fumées blanches et on reprend par l'eau, après refroidissement. L'acide vanadique est dissous; le sulfate de plomb resté insoluble et pesé (p) permet de calculer l'oxyde de plomb, et, par différence l'acide vanadique :

$$Va^2O^5 = P - 0{,}736p$$

Corminbœuf[1] a proposé de modifier le procédé précédent, en dissolvant le précipité par de l'eau acidulée avec l'acide nitrique, précipitant le plomb par un petit excès d'acide sulfurique, ajoutant un peu d'eau et filtrant, puis évaporant la liqueur acide dans une petite capsule de porcelaine tarée et chauffant progressivement pour chasser l'eau et les acides. Au rouge naissant, l'anhydride vanadique fond et peut être pesé directement.

Hypovanadate de mercure.

Si l'on a affaire à un hypovanadate, on précipite par le chlorure mercurique et l'ammoniaque.

L'hypovanadate mercurique mêlé de chloroamidure est calciné au contact de l'air. Le résidu d'anhydride vanadique est redissous dans le carbonate d'ammonium pour séparer les dernières traces de mercure. On calcine finalement, après filtration et évaporation, et on pèse Va^2O^5 fondu.

Vanadate de baryum (Ad. Carnot[2]).

Si la dissolution est acide, on la sature par l'ammoniaque en très léger excès ; elle conserve d'abord une coloration jaune, mais se décolore rapidement à l'ébullition. On y verse alors une solution de chlorure de baryum, on agite et on laisse déposer le précipité blanc qui s'est formé. On vérifie qu'il ne se produit plus aucun trouble par une nouvelle addition de réactif et que l'odeur ammoniacale est très faible. On bouche la fiole et on fait refroidir rapidement. Tout l'acide vanadique se dépose à l'état de vanadate bibarytique, qui est reçu sur un filtre, lavé à l'eau froide, séché et calciné ; il est alors d'un blanc légèrement jaunâtre et répond à la formule $Va^2O^5.2BaO$. Il contient par conséquent 37,37 0/0 d'acide vanadique ou 21,00 0/0 de vanadium.

La liqueur filtrée ne renferme plus trace de vanadium. On peut vérifier qu'elle ne prend aucune coloration brune par l'addition du sulfhydrate d'ammoniaque.

Si, après la précipitation du vanadate de baryum, on entretient l'ébullition pendant quelques minutes, on voit le préci-

1. *Ann. de chimie analyt.*, 1902, p. 258.
2. *C. R.*, 20 juin 1887 ; *Ann. des Mines*, 1898, II.

pité se concentrer sous un moindre volume et s'attacher en grande partie aux parois de la fiole. Il devient alors difficile à recueillir et à peser.

Les sels de *strontium* ne donnent pas lieu à la même réaction que les sels de baryum. Ajoutés à la solution vanadique très légèrement ammoniacale, mais chargée de sel ammoniac, ils ne produisent aucun dépôt à chaud ou à froid (à la condition, bien entendu, que la liqueur ne contienne pas de carbonate et ne reste pas exposée au contact de l'air).

On sait que les phosphates et les arséniates sont, au contraire, précipités par les sels de strontium dans des conditions semblables. Cette différence d'action vis-à-vis des sels de strontium peut donc servir à *séparer l'acide vanadique des acides phosphorique et arsénique*, qui l'accompagnent, comme on sait, très fréquemment dans la nature (vanadinite, descloizite, bauxite, minerais de fer, etc.).

La même réaction pourrait être employée pour *séparer l'acide vanadique de l'acide molybdique ou de l'acide tungstique, au moins d'une manière approchée;* car les deux derniers sont également précipités à l'état de sels de strontium par ébullition dans une liqueur faiblement ammoniacale et chargée de sel ammoniac; mais la précipitation n'est pas rigoureusement complète.

Vanadate uranique (Ad. Carnot[1]).

Les sels uraniques précipitent complètement l'acide vanadique, non seulement quand la liqueur est rendue ammoniacale, mais aussi en présence d'une faible quantité d'acide acétique libre, comme ils précipitent l'acide phosphorique et l'acide arsénique. Cette réaction peut être utilisée pour le dosage de l'acide vanadique.

On neutralise presque entièrement par l'ammoniaque la solution supposée acide; on y ajoute quelques grammes d'acétate d'ammonium et une quantité suffisante d'azotate uranique, puis on porte à l'ébullition. Il se fait un précipité jaune, d'une teinte qui rappelle le sulfure d'arsenic.

1. *Comptes rendus*, 27 juin 1887; *Ann. des mines*, 1898, II.

On s'assure que le réactif est en excès, en prenant avec la baguette de verre une goutte du liquide et la déposant sur une assiette en contact avec une goutte de ferrocyanure de potassium ; celle-ci doit être colorée en brun par le sel uranique, s'il en reste dans la dissolution.

Le précipité est reçu sur un filtre, lavé à l'eau pure, puis séché et séparé du papier, qu'on brûle à part. La composition du précipité desséché à 100° est celle d'un vanadate d'uranyle et d'ammonium : $Va^2O^5.2U^2O^3.(AzH^4)^2O + H^2O$.

Grillé à l'air, au rouge, il perd l'eau et l'ammoniaque contenues et prend une coloration jaune pâle. Il répond alors à la formule $Va^2O^5.2U^2O^3$ et renferme 24,22 0/0 d'acide vanadique.

Le dosage sous cette forme ne réussit pas seulement en présence des alcalis et des terres alcalines, mais aussi avec la plupart des oxydes métalliques, dont les acétates résistent à l'ébullition. Il convient notamment pour isoler l'acide vanadique des oxydes de manganèse, de zinc et de cuivre qui l'accompagnent dans un certain nombre de vanadates naturels.

Mais il faut observer que le sel uranique ne peut servir à séparer l'acide vanadique ni des acides phosphorique et arsénique, qui se trouvent fréquemment dans les mêmes minerais, parce qu'ils sont entièrement précipités, ni de l'acide molybdique ou de l'acide tungstique, qui sont, au moins partiellement, précipités par le même réactif.

2° **Sulfovanadates.**

S'il n'y a aucun autre sel fixe, on peut doser le vanadium en évaporant à sec et calcinant le résidu avec de l'azotate d'ammonium pour transformer le sulfure ou acide vanadique. On redissout dans l'eau légèrement azotique et on termine en appliquant une des méthodes précédentes.

Les sulfovanadates et les sulfhypovanadates peuvent être exactement décomposés par l'acide chlorhydrique, employé d'abord à l'état de concentration ordinaire, puis étendu d'eau lorsqu'on approche de la neutralisation ; mais il importe de n'em-

ployer que la quantité d'acide strictement nécessaire. On laisse évaporer *à froid* jusqu'au lendemain en fiole couverte, de manière à conserver une atmosphère d'hydrogène sulfuré; si l'on reconnaît qu'il y a eu insuffisance d'acide et que la liqueur est encore un peu jaunâtre, on complète la décomposition. Lorsque la liqueur paraît bien incolore, on la décante et on s'assure, en ajoutant du sulfhydrate, qu'elle ne se colore nullement en brun, mais prend seulement la couleur jaune du sulfhydrate; sinon, il faudrait la décomposer une seconde fois.

La précipitation est alors complète; la coloration par le sulfhydrate est un caractère assez sûr.

On reçoit le précipité sur un filtre et on le lave aussitôt à l'eau froide. S'il a fallu précipiter en plusieurs fois, il faut avoir soin de décanter sur le même filtre, et de ne recevoir les précipités qu'à la fin, pour ne pas les laisser séjourner sur le filtre. On achève aussitôt le lavage et on laisse sécher. Si l'on venait à laver une seconde fois le précipité plus ou moins desséché, l'eau de lavage renfermerait du vanadium par suite de dissolution dans l'eau de produits d'altération du sulfure.

On sépare du filtre après dessiccation, on brûle le filtre à part dans une capsule tarée; on ajoute le précipité dans la même capsule, on chauffe doucement pour brûler le soufre, on humecte d'acide azotique, on évapore et calcine en poussant jusqu'à fusion. On pèse Va^2O^5 (*Ad. Carnot*).

SÉPARATION DE L'ACIDE VANADIQUE

Acide vanadique avec métaux alcalins. — La séparation se fait dans de bonnes conditions par les méthodes de précipitation de l'hypovanadate de mercure et du vanadate de baryum, la recherche des métaux alcalins se continuant ensuite sans difficulté.

Acide vanadique avec baryum, strontium ou plomb. — Si l'on précipitait les bases, dans la solution acide qui les contient, par l'acide sulfurique, le précipité entraînerait beaucoup d'acide vanadique (Berzélius). Il faut fondre la matière sèche avec du

bisulfate de potassium et reprendre par l'eau, qui dissout le vanadate de potassium avec l'excès de sulfate alcalin et laisse insolubles les sulfates métalliques.

Pour éviter l'entraînement de l'acide vanadique par les sulfates insolubles de baryum et de strontium, Norblad a conseillé sa réduction par l'acide sulfureux en liquide chlorhydrique. Par addition d'acide sulfurique et digestion à une douce chaleur pendant dix-huit heures, les sulfates de baryum et de strontium sont bien séparés. L'acide hypovanadique reste dissous.

W. Halberstadt[1] a donné une autre méthode, qui serait également applicable en présence du calcium ou du zinc. Évaporer à sec la solution chlorhydrique, reprendre le résidu par une solution saturée d'oxalate d'ammonium additionnée de quelques gouttes d'acide acétique concentré, et chauffer doucement jusqu'à ce que tout soit dissous. Dans la liqueur concentrée et portée à 100°, verser goutte à goutte, en remuant sans cesse, de l'acide acétique concentré tant qu'il se produit un précipité. Après avoir chauffé quelques heures au bain de sable, filtrer et laver le précipité avec volumes égaux d'acide acétique, d'eau et d'alcool. La solution évaporée à sec pour chasser les sels ammoniacaux volatils, puis calcinée dans une capsule de platine tarée, donne l'anhydride vanadique Va^2O^5, qui reste dissout.

Acide vanadique avec métaux précipitables par l'hydrogène sulfuré en liqueur acide. — L'hydrogène sulfuré peut servir à séparer quelques-uns de ces métaux, qu'il précipite dans une dissolution acide en réduisant simplement l'acide vanadique à l'état d'acide hypovanadique Va^2O^4.

Après filtration et expulsion de l'hydrogène sulfuré, on précipite par l'ammoniaque l'hypovanadate, qu'on lave à l'eau ammoniacale et qu'on calcine, pour peser Va^2O^5.

Mais il faut être sûr que le précipité de sulfure n'a pas entraîné de vanadium, comme cela arrive notamment avec le plomb et le cuivre.

1. *Zeitsch. f. analyt. Chem.*, t. XXII, p. 1.

Acide vanadique avec métaux dont les sulfures sont insolubles dans le sulfhydrate.

On peut obtenir le vanadium dissous; mais on a fort à craindre qu'il soit partiellement précipité avec le sulfure, comme cela a lieu, par exemple, avec le cuivre, le zinc, le fer, l'aluminium, le chrome.

Acide vanadique avec divers oxydes métalliques.

Il est préférable; en général, pour séparer l'acide vanadique des oxydes métalliques, de fondre avec 2 parties de carbonate de sodium et de reprendre par l'eau, qui laisse insoluble l'oxyde ou le carbonate et dissout le vanadate alcalin, sur lequel on fait le dosage de Va^2O^5. Il faut, avec certaines bases (BaO, PbO...), répéter plusieurs fois ce traitement.

Acide vanadique avec acides phosphorique et arsénique.

1° On peut obtenir la séparation en précipitant les deux derniers acides par la mixture magnésienne en présence d'ammoniaque en excès, pourvu qu'il n'y ait pas beaucoup de chlorure d'ammonium, qui pourrait faire déposer du vanadate d'ammonium. En redissolvant le précipité par l'acide azotique et renouvelant une ou deux fois l'opération, on peut séparer entièrement les acides phosphorique et arsénique et garder l'acide vanadique en dissolution; on le dosera ensuite à l'état de vanadate de baryum ou de vanadate d'uranyle, ou bien on précipitera par le sel de mercure pour arriver à peser Va^2O^5.

2° Les acides phosphorique et arsénique peuvent être précipités par le chlorure de strontium, en saturant par l'ammoniaque en léger excès et portant à l'ébullition (Voir page 791). L'acide vanadique reste en dissolution et peut être précipité par l'azotate uranique, après que la liqueur a été légèrement acidifiée par l'acide acétique.

3° Dans la liqueur un peu acidifiée par l'acide chlorhydrique, on réduit par l'acide sulfureux, qu'on chasse ensuite par la chaleur. Faisant alors arriver un courant d'hydrogène sulfuré, on précipite seulement le trisulfure d'arsenic. Après filtration, on chasse l'hydrogène sulfuré, et dans la liqueur, colo-

rée en bleu par l'acide hypovanadique, on ajoute de l'azotate d'uranyle et de l'acétate d'ammonium. En portant à l'ébullition, on obtient la précipitation du phosphate d'uranyle et d'ammonium $U^2O^2.AzH^4.PO^4$, tandis que l'acide hypovanadique n'est pas précipité. Si l'on sature par l'ammoniaque et qu'on fasse bouillir la liqueur, il se produit un précipité noirâtre contenant le tétroxyde de vanadium. On le redissout par l'acide azotique, on chauffe pour peroxyder, puis ajoutant de l'ammoniaque, rendant ensuite la liqueur faiblement acétique et faisant bouillir avec le sel d'uranyle, on obtient le précipité jaune vif de vanadate ammonio-uranique qui, lavé et calciné, fournit le composé $Va^2O^5.2U^2O^3$.

Acide vanadique et acide tungstique. — On se fonde sur l'insolubilité du vanadate d'ammonium dans une solution saturée de sel ammoniac, solution dans laquelle le tungstate d'ammonium est bien soluble.

Acide vanadique et acide molybdique. — On peut employer la même méthode, c'est-à-dire faire la séparation des deux sels ammoniacaux au moyen du sel ammoniac en excès ; mais la solubilité du molybdate n'est pas aussi grande que celle du tungstate.

On arrive à une bonne séparation par l'emploi du sel de manganèse (*Ad. Carnot*)[1]. On sature d'abord les alcalis de la dissolution par l'acide chlorhydrique, et ensuite presque complètement l'excès de celui-ci par l'ammoniaque, de manière à avoir dans la liqueur une suffisante quantité de sel ammoniac; on porte à l'ébullition, on verse du chlorure ou du sulfate de manganèse. On fait bouillir encore pendant quelques minutes et on complète la neutralisation par l'ammoniaque en faible excès. Il se précipite du vanadate manganeux, qu'on laisse déposer au fond de la fiole bouchée et plongée dans l'eau froide. Quand la liqueur est bien éclaircie, on la fait passer sur un filtre et on lave le précipité à l'eau pure et froide. On sèche, calcine et pèse le vanadate dimétal-

1. *C. R.*, 27 juin 1889 ; *Ann. d. Mines*, 1898, II.

lique $Va^2O^5 2MnO$, qui contient 56.25 0/0 d'acide vanadique.

L'acide molybdique reste en entier dans la dissolution, on peut précipiter le manganèse par le sulfhydrate et ensuite le sulfure de molybdène par l'acide chlorhydrique. On calcine et on pèse le sulfure MoS^2.

DOSAGE VOLUMÉTRIQUE DU VANADIUM

1° *Procédé de Lindemann*[1]. — On peut faire rapidement et exactement le dosage du vanadium par une méthode volumétrique, qui est très commode, si l'on a un grand nombre d'opérations à effectuer. Elle est fondée sur la réduction que fait éprouver à l'acide vanadique, dans une solution sulfurique, une solution titrée de sulfate ferreux.

La liqueur, d'abord colorée en jaune clair, passe au vert et ensuite au bleu. On reconnaît que la réaction est complète, lorsqu'une goutte du liquide, portée au bout de l'agitateur sur une assiette, y produit une coloration bleue au contact d'une goutte de prussiate rouge de potassium en solution étendue.

Il faut avoir soin que l'acide sulfurique soit en notable excès, afin d'être sûr de décomposer le vanadate hypovanadique insoluble $Va^2O^4.Va^2O^5 = Va^4O^9$, qui pourrait se former dans une liqueur peu acide et qui, n'agissant pas sur le sel ferreux, ferait croire la réaction achevée.

Il faut naturellement que la solution d'acide vanadique ne renferme pas d'autre corps susceptible de se réduire sous l'action du sulfate ferreux.

S'il y a du *fer* dans la liqueur, il faut le peroxyder d'avance par le permanganate ajouté jusqu'à coloration rose permanente ; on est sûr, en même temps, d'avoir tout le vanadium à l'état d'acide vanadique. Si l'on avait dépassé le point, on détruirait l'excès de permanganate par du sulfate ferreux ajouté peu à peu jusqu'à décoloration exacte.

On commence alors la réduction par le sulfate ferreux de la burette, versé peu à peu dans la liqueur acide et froide;

1. *Zeitsch. f. anal. Ch.*, 1879, t. XVIII, p. 99.

quand la liqueur est devenue verte, puis bleue, on continue avec précaution et on commence les essais à la touche, jusqu'à ce que le prussiate rouge soit coloré en bleu. — Si l'on dépassait le point, il faudrait revenir en arrière par le permanganate en solution correspondante.

2° *Procédé de Gerland*[1]. — La méthode qu'avait proposée Gerland se rapproche de celle de Lindemann, sauf que l'acide vanadique est réduit par l'acide sulfureux. Si le vanadium se trouve à un état inférieur d'oxydation, on le suroxyde d'abord par le permanganate, puis on le réduit par l'acide sulfureux, qui ramène Va^2O^5 à l'état de Va^2O^4. On titre ensuite à l'aide d'une solution de permanganate dont l'équivalence est établie par une solution vanadique connue.

Ce procédé ne s'applique pas en présence de sels de fer. Il en est de même du procédé suivant.

3° *Procédé de C. Friedheim et H. Euler*[2]. — On réalise la réduction de l'acide vanadique en acide hypovanadique au moyen de l'acide bromhydrique, et on opère ensuite le dosage du brome mis en liberté dans cette réaction :

$$Va^2O^5 + 2HBr = V^2O^4 + H^2O + 2Br$$

Dans les mêmes conditions, l'acide molybdique n'est pas altéré, en sorte que le dosage des deux acides devient indépendant.

On introduit dans le ballon le mélange de vanadate et de molybdate, puis du bromure de potassium et de l'acide chlorhydrique concentré, de façon à remplir les deux tiers du ballon.

On adapte à ce dernier un tube à dégagement plongeant dans une solution d'iodure de potassium et on chauffe sans faire bouillir jusqu'à dégagement complet du brome libre. L'iode déplacé est titré par l'hyposulfite et permet de calculer l'*acide vanadique* correspondant.

Pour la détermination de l'*acide molybdique*, on ajoute à

1. *Deutsch. chem. Gesellsch.*, 1877, p. 1515.
2. *D. Ch. G.*, t. XXVIII, p. 2067.

la même liqueur, de l'iodure de potassium et une solution sirupeuse d'acide phosphorique, afin de pousser la réduction plus loin que ne le permettaient les réactifs précédents. L'iode déplacé correspond alors à la fois aux deux acides molybdique et hypovanadique, réduits à l'état de Mo^2O^5 et Va^2O^3 d'après les réactions :

$$Va^2O^4 + 2HI = Va^2O^3 + H^2O + 2I\,;$$
$$2MoO^3 + 2HI = Mo^2O^5 + H^2O + 2I.$$

De l'iode ainsi mis en liberté on retranche celui de la première opération, ce qui donne l'iode correspondant à l'acide molybdique seul.

4° *Procédé de E. Browning et Goodmàn*[1]. — Ces auteurs se sont fondés sur la réduction à froid de l'acide vanadique par l'acide tartrique, qui n'altère pas les acides tungstique et molybdique. La réduction peut également se faire à l'ébullition avec l'acide oxalique ou l'acide citrique. La réduction opérée sur l'acide vanadique se mesure au moyen d'une solution titrée d'iode.

Dans la solution de vanadate, pouvant également contenir un molybdate ou un tungstate, on introduit environ 1 gramme d'acide oxalique ou citrique par décigramme de vanadium, puis on chauffe à l'ébullition ; ou bien on ajoute la même proportion d'acide tartrique et on laisse en digestion quinze à vingt heures à froid.

Dans les deux cas, on ajoute ensuite au liquide froid 5 grammes de bicarbonate de potassium pour chaque gramme d'acide employé ; on verse un excès d'une solution titrée d'iode et on dose l'excès par l'acide arsénieux.

MÉTHODES COLORIMÉTRIQUES

Les méthodes colorimétriques sont avantageuses dans le cas de faible teneur de la dissolution.

Première méthode. — L. Maillard[2] a étudié un procédé de

1 *Amer. Journ. Scien.*, 1896, p. 355.
2. *Bull. Soc. Chim.*; 1900, XXIII, p. 559.

dosage colorimétrique des vanadates alcalins, en vue des recherches de chimie biologique ou toxicologique, où l'on n'a à s'occuper que de très petites quantités d'acide vanadique et où il importe de réduire au minimum les manipulations. Il s'est fondé sur la réaction de Barreswill, c'est-à-dire la coloration rouge produite quand on mêle à une solution de vanadate alcalin fortement acidifiée par l'acide chlorhydrique de l'eau oxygénée ou de l'éther saturé de H^2O^2 par un contact prolongé avec l'eau oxygénée.

Il a constaté que :

1° La coloration obtenue avec une solution de titre donné est toujours la même ;

2° L'intensité de la coloration est rigoureusement proportionnelle à la teneur en acide vanadique ;

3° La coloration se conserve pendant de longues heures ;

4° Elle n'est pas influencée par la présence des différents sels alcalins et alcalino-terreux, tels que KCl, AzH^4Cl, K^2SO^4, $KAzO^3$, Na^2HPO^4, $CaCl^2$, qu'on peut rencontrer dans les recherches toxicologiques.

L'observation de la liqueur colorée se fait au moyen du colorimètre. Comme étalon de comparaison, on peut prendre une solution d'acide vanadique ou d'un vanadate titrée une fois pour toutes. En pratique, on remplacera cette solution par un verre rouge convenablement choisi, correspondant par exemple à une solution de métavanadate à 1/1000e, vue sous une épaisseur d'environ 15 millimètres. Un dosage se fait alors en quelques minutes.

Deuxième méthode. — Le tannin développe dans les solutions de vanadates une coloration noire ou bleue, qui est très sensible même pour de faibles traces.

D'après Hélouis, une solution au millième donne une nuance d'un noir intense; une solution au dix-millième, une nuance d'un noir bleu très foncé ; une solution au cent-millième, une nuance bleue encore très nette ; enfin une solution au millionième produit une coloration jaunâtre tirant sur le gris (Hélouis).

On peut se servir de ces indications pour apprécier avec

quelque approximation la teneur d'un vanadate alcalin, en comparant, dans des éprouvettes de verre de même calibre, la teinte obtenue avec celle que donne une solution titrée de vanadate dans des conditions semblables.

PRINCIPAUX MINÉRAUX DU VANADIUM

La *Vanadinite*, $3[Va^2O^5.3PbO] + PbCl^2$, est un chlorovanadate de plomb, isomorphe avec d'autres minéraux analogues, fluo ou chloro-phosphates ou arséniates de calcium ou de plomb : l'apatite, la pyromorphite, la mimétèse. Prismes hexagonaux simples ou pyramidés ou masses amorphes globulaires. Surface brillante, cassure résineuse. Couleur brun jaune ou brun rouge. Densité = 6,6 à 7,2 ; dureté = 2,75 à 3. Soluble dans l'acide azotique. Une goutte de cet acide versée sur les cristaux développe une couleur rouge foncé, puis jaune, après solution de l'acide vanadique d'abord séparé. On y trouve parfois un peu d'acide phosphorique. Au tube bouché, décrépite et donne un léger sublimé blanc. Fond facilement sur le charbon en bouillonnant et forme une masse d'un noir brillant, ressemblant à de la plombagine. Le sel de phosphore donne une perle jaune verdâtre à l'oxydation, vert émeraude au feu réducteur (République Argentine, Nouveau-Mexique, Arizona, Carinthie, Suède, Oural).

La *Descloizite*, vanadate de plomb avec un peu de zinc, de manganèse et de fer, sans chlore, mais un peu hydraté $4(Pb, Zn)O.2Va^2O^5.H^2O$, se présente en petits cristaux noirs ou brun vert. Prismes orthorhombiques à angle d'environ 115°30′. Se trouve aussi en croûtes mamelonnées fibreuses. Densité = 5,84 ; dureté = 3,4. Attaquée à froid par l'acide azotique. Donne de l'eau dans le tube bouché. Produit sur le charbon un culot de plomb entouré d'une scorie noire, avec auréole jaune clair d'oxyde de plomb ; forme une perle violette au feu oxydant et verte au feu réducteur avec le borax (République Argentine, Nouveau-Mexique).

La *Déchenite*, $PbO.Va^2O^5$, vanadate de plomb, renfermant

souvent du zinc, forme des masses concrétionnées d'un rouge brunâtre. Densité = 5,6 à 5,8; dureté = 3 à 4. Poussière orange. Propriétés analogues à la descloizite (Bavière rhénane).

L'*Eusynchite*, variété de plomb vanadaté très zincifère, en croûtes concrétionnées, terreuses et ocracées. Mêmes caractères que la déchenite.

L'*Aréoxène*, vanado-arséniate de plomb et de zinc; cristallin, rouge foncé passant au brun. Densité = 5,3. Au chalumeau, fond avec incandescence, répand une odeur arsenicale et donne sur le charbon des globules de plomb; auréole jaunâtre près de l'essai, blanche plus loin; cette dernière partie, qui caractérise le zinc, devient verte lorsqu'on la chauffe après l'avoir humectée d'azotate de cobalt; avec les perles, réactions du vanadium (Bavière rhénane).

La *Volborthite*, vanadate hydraté de cuivre, parfois avec baryte et chaux, dont la proportion peut atteindre exceptionnellement 12 0/0; en petites tables hexagonales, d'un vert olive ou vert jaunâtre, quelquefois grises. Les lamelles ont un éclat nacré. Densité = 3,55; dureté = 3 à 3,5. Dans le tube bouché, donne de l'eau et devient noire. Sur le charbon, scorie noire avec grain de cuivre. Les perles sont vertes. La volborthite fondue avec le carbonate de sodium donne une masse qui, reprise par l'eau chlorhydrique, fournit à l'ébullition une liqueur vert émeraude, devenant bleue par dilution (Oural).

La *Chiléite* est un vanadate de plomb et de cuivre, avec un peu d'arséniate, de structure fibreuse, de coloration brun foncé, dont l'aspect rappelle celui d'une argile ferrugineuse.

La *Pricéite*, vanadate de bismuth $Va^2O^5.Bi^2O^3$ en petits cristaux rhombiques; couleur brunâtre, poussière jaune.

La *Carnotite*, vanadate d'uranium et de potassium hydraté, a été découverte en 1895 par Ch. Poulot dans le comté de Montrose (Colorado), remplissant des cavités dans un grès, où elle est accompagnée de carbonates de cuivre. Ch. Friedel et Ed. Cumenge l'ont décrite comme étant en poudre ou en masses jaunes faiblement agglomérées, composées d'une matière jaune

en grains cristallins très fins, de forme indiscernable, mêlée à du sable quartzeux. L'analyse du minéral les a conduits à la formule

$$Va^2O^5.2\,U^2O^3.K^2O + 3H^2O,$$

formule qui présente une analogie frappante avec celle que nous avions nous-même indiquée pour le précipité de vanadate d'uranium et d'ammonium produit au laboratoire et séché à 100° (voir ci-dessus, p. 792) :

$$Va^2O^5.2U^2O^3.(AzH^4)^2O + H^2O.$$

Friedel et Cumenge nous ont fait l'honneur de nous dédier ce minéral, recherché pour l'extraction de l'uranium et celle du vanadium. L'exploitation avait porté sur 10 tonnes environ jusqu'en 1898 ; elle s'est continuée depuis cette époque.

L'analyse de ce minerai sera donnée plus loin, au chapitre de l'uranium.

Analyse d'un vanadate de plomb

(*Vanadinite*, *descloizite*, *déchenite*...)

Nous supposerons qu'il y ait à chercher dans le minéral trié ou dans un minerai complexe de ce genre, avec l'acide vanadique et l'oxyde de plomb, du chlore, des acides phosphorique et arsénique, des oxydes de zinc, de fer, de manganèse et peut-être de cuivre.

On traite 1 gramme de matière en poudre fine par l'acide azotique dilué ; lorsqu'on a réussi à la dissoudre sans chauffer, on ajoute de l'eau et on décante sur un filtre pour isoler la partie insoluble, ordinairement quartzeuse, qu'on examine à part, s'il y a lieu.

On verse quelques gouttes d'azotate d'argent pour précipiter le *chlore*, et on pèse AgCl.

On se débarrasse du petit excès d'argent au moyen d'une goutte d'acide chlorhydrique, puis on ajoute un peu d'acide sulfurique et on évapore dans une capsule de porcelaine jusqu'à apparition des vapeurs blanches.

On fond avec du bisulfate de potassium (voir p. 793) et on reprend par l'eau acidulée d'acide sulfurique. On laisse ainsi insoluble le sulfate de plomb qu'on pèse. Le poids de $PbSO^4$ correspond au *plomb total*, dont une partie doit être calculée à l'état de chlorure et l'autre à l'état de vanadate (et peut-être aussi de phosphate et d'arséniate).

La solution, acidifiée au besoin par l'acide chlorhydrique, est soumise à un courant d'anhydride sulfureux, qui réduit les différents éléments, tels que l'acide vanadique, l'acide arsénique, les oxydes de cuivre et de fer. On chauffe ensuite, de manière à chasser entièrement le gaz, et on fait arriver un courant d'hydrogène sulfuré, qui précipite seulement le *cuivre* et l'*arsenic*. Les deux sulfures pourront être séparés par le carbonate d'ammonium ou par le sulfure de sodium.

En neutralisant la liqueur par l'ammoniaque et ajoutant du sulfhydrate, on précipite entièrement les sulfures de *zinc*, de *fer* et de *manganèse*, dont on verra plus loin le mode de séparation.

Le vanadium est resté à l'état de sulfhypovanadate en dissolution avec le phosphate ammoniacal. On détermine la précipitation de l'*acide phosphorique* par la mixture magnésienne et un excès d'ammoniaque.

Décomposant ensuite le sulfosel par l'acide chlorhydrique étendu, mais en s'arrêtant exactement à la neutralité et évitant le contact de l'air (p. 792), on fait déposer l'oxysulfure de vanadium mêlé de soufre, et on le reçoit sur un filtre, on sèche, brûle et transforme en *anhydride vanadique* par addition de quelques gouttes d'acide azotique, évaporation et calcination finale. On peut, d'ailleurs, pour plus de sûreté, dissoudre la matière, une fois pesée, par l'acide azotique ou chlorhydrique étendu, pour précipiter et peser le vanadate de baryum (voir p. 790).

Détermination spéciale de la teneur du minerai en acide vanadique

Pour opérer rapidement, on fera passer l'acide vanadique

en dissolution et on emploiera la méthode volumétrique de Lindemann (p. 797).

On prend une quantité de minerai en poudre fine, variable suivant la teneur présumée; on la traite dans une capsule de platine par du bisulfate de potassium, et on chauffe jusqu'à fusion dans l'atmosphère oxydante du moufle. Après refroidissement, on reprend par l'eau, qui dissout tout le vanadate avec l'excès de sulfate alcalin et les sels divers (phosphates, arséniates, sels de zinc, de cuivre, de manganèse, de fer).

La dissolution filtrée est acidifiée par l'acide sulfurique; pour être sûr que tous les éléments y sont au maximum d'oxydation, on verse quelques gouttes de permanganate jusqu'à légère coloration rose, qu'on fait au besoin disparaître par une goutte de sel ferreux. On fait alors couler de la burette graduée dans la liqueur acide et froide une solution titrée de sulfate ferreux, qui la fait passer successivement du jaune au vert, puis au bleu. On est averti par ce changement que la fin de la réaction est proche; on en suit les progrès en essayant à la touche avec des gouttes de prussiate rouge en solution fraîchement préparée et très étendue, déposées sur une soucoupe blanche. Lorsqu'une des gouttes se colore manifestement en bleu par une trace de sel ferreux, on est assuré que tout l'acide vanadique a été réduit en acide hypovanadique. Ni le sel ferrique, ni les autres sels de la liqueur ne sont réduits par l'introduction de la solution ferreuse. Le volume de cette solution fait donc connaître directement la proportion d'acide vanadique.

Dosage rapide du vanadium dans les cendres de houille du Chili.

La combustion de cette houille, près des lieux d'extraction, fournit des cendres vanadiées fort riches, qui sont, depuis un certain nombre d'années, l'une des principales matières premières où s'alimente l'industrie du vanadium. On y trouve l'acide vanadique à l'état libre, accompagné de matières terreuses diverses et surtout d'oxyde de fer.

L'essai se fait sur une quantité que l'on détermine d'après la teneur supposée des cendres. La matière étant en poudre fine, on la traite par une lessive de potasse ou de soude caustique un peu concentrée, dans une capsule ou un creuset de porcelaine, on chauffe doucement, puis on ajoute de l'eau et on fait bouillir ; on décante sur un filtre et on fait de nouveau bouillir avec de l'eau qu'on filtre pour réunir tout le vanadate alcalin dissous.

Pour savoir s'il ne reste pas de vanadate insoluble dans le résidu, on le fond, après dessiccation, avec de la soude ou de la potasse ; on lessive ensuite par de l'eau chaude, on filtre, on neutralise par l'acide azotique et on verse un peu de solution de tannin. En l'absence de fer qui a été écarté par la fusion, la formation d'un précipité bleu-noir signalera la présence d'acide vanadique. S'il s'en produit il faudra laisser déposer le précipité et le recevoir sur un filtre ; on le fait sécher, on le brûle et on reprend les cendres par un peu de solution alcaline, qu'on réunit à la solution principale.

Cette solution est sursaturée par l'acide sulfurique et chauffée. Après refroidissement, on s'assure, au moyen de quelques gouttes de permanganate, que tous les éléments sont au maximum d'oxydation ; puis on fait l'essai volumétrique, comme dans le cas précédent, par le sulfate ferreux.

Dosage du vanadium dans les scories de déphosphoration des fontes

Différents minerais de fer argileux ou alumineux renferment un peu de vanadium. Dans le traitement métallurgique, l'acide vanadique se comporte à peu près comme l'acide phosphorique et, après réduction et réoxydation, se retrouve avec lui soit dans les scories d'affinage, comme à Taberg, en Suède, soit dans les scories de puddlage, soit dans les scories basiques de la déphosphoration des fontes. Ces dernières ont parfois montré une teneur suffisante pour que l'on pût en extraire l'acide vanadique pour des usages industriels ; cela est arrivé notam-

ment avec les minerais oolithiques de Mazenay (Saône-et-Loire) traités dans les usines du Creusot.

Les scories des convertisseurs basiques, obtenues avec les minerais de cette provenance, avaient, en 1882, la composition moyenne suivante (Witz et Osmond[1]) :

Silice	16,50		
Alumine (avec un peu de chrome)	3,80		
Chaux	46,30		
Magnésie	4,00		
Oxyde ferreux	7,07	Fer	5,50
Oxyde manganeux	5,30	Manganèse	4,10
Acide sulfurique	0,63	Soufre	0,25
Acide phosphorique	13,74	Phosphore	6,00
Acide vanadique	1,92	Vanadium	1,08
	99,26		

Ces scories ont été traitées de manière à préparer d'abord des phosphates hypovanadiques tenant environ 20 0/0 de vanadium et ensuite du métavanadate d'ammonium pour l'industrie.

La teneur des scories basiques au vanadium était déterminée par la méthode volumétrique exposée plus haut (Lindemann, Witz et Osmond[2]).

On traite 6 grammes de scories par 90 centimètres cubes d'acide sulfurique au 1/5, on chauffe quelque temps à l'ébullition; il se fait un dépôt de silice et de sulfate de calcium, qu'on laisse déposer. On mesure le volume de la dissolution, et on en prélève par filtration exactement un tiers, de manière à doser l'acide vanadique contenu dans 2 grammes de scories. On peroxyde par du permanganate de potassium en solution faible (par litre $1^{gr},234$) de permanganate cristallisé; puis on réduit l'acide vanadique par le sulfate ferreux titré. Celui-ci se prépare en dissolvant à l'abri de l'air $2^{gr},183$ de fil de clavecin dans l'acide sulfurique au 1/5 et en étendant à 1 litre avec le même acide; cette solution correspond à la précédente.

1. *Bull. Soc. chimique*, 1882, II, p. 50.
2. *Bulletin Soc. industr. de Rouen*, 1886.

Elle est telle que 1 centimètre cube répond à :

$$2^{mg},183 \times \frac{51,3}{56} = 2^{mg},00 \text{ de vanadium.}$$

Recherche du vanadium dans les argiles, les bauxites les minerais de fer, etc.

On prend 20 ou 30 grammes de la matière en poudre ; on la traite (après légère calcination, s'il s'agit d'une argile qui devient ainsi plus aisément attaquable) par l'acide azotique et un peu d'acide sulfurique dans un grand creuset de porcelaine ; on chauffe lentement et sur le pourtour jusqu'à production de vapeurs sulfuriques. On ajoute alors 10 à 15 grammes de carbonate de sodium, 2 à 3 grammes de nitre et à la surface quelques grammes de soude caustique. On chauffe jusqu'à fusion. On reprend ensuite par l'eau, on fait bouillir et on lave à l'eau chaude le résidu insoluble.

La solution est peroxydée par du permanganate ajouté en excès, qui la colore en vert en se transformant en manganate.

On filtre, on acidifie par l'acide azotique, et on chauffe jusqu'à évaporation de l'excès d'acide. On reprend alors par l'eau, qui dissout le vanadate avec l'azotate et le sulfate alcalins.

Dans la dissolution sensiblement neutre, l'addition d'un peu de tannin produit un précipité bleu-noir ou une coloration bleue, pour peu qu'il y ait une quantité sensible d'acide vanadique.

S'il y a un précipité, et que l'on puisse alors songer à un véritable dosage, on le recueille sur un filtre, on sèche, brûle le filtre et grille les cendres après les avoir humectées d'acide azotique. Redissolvant enfin par l'eau ammoniacale, on termine par un dosage, à l'état de vanadate barytique $Va^2O^5.2BaO$ ou de vanadate uranique $Va^2O^5.2V^2O^3$.

TABLE DES MATIÈRES

HYDROGÈNE 1

État naturel, 1. — Propriétés, 2. — Dosage, 2.

OXYGÈNE. 5

État naturel, propriétés, 5.
Recherche et dosage de l'oxygène dans un mélange gazeux, 6.
Dosage de l'oxygène dissous, 10. Procédés de Schutzenberger et Risler, 14; — de l'Observatoire de Montsouris, 19; — de G. Linossier, 20; — de Than et Winkler, 21; — de Tresh, 23.
Dosage de l'oxygène combiné, 24.

Eau, 26.

Dosage de l'eau : Dans les matières minérales naturelles, 26. — Dan les sels, 30; — Dans les acides, 32; — Dans les bases, 33.

Eau oxygénée, 35.
Réactions chimiques et caractères de l'eau oxygénée, 36.
Dosage de l'eau oxygénée par l'iodure de potassium, 42. — Par le permanganate de potassium titré, 42. — Par le permanganate non titré, 43. — Par le bioxyde de manganèse, 45.

Ozone, 46.
Dosage de l'ozone, 49.

AZOTE. 51

État naturel. — Propriétés, 51. — Dosage, 52.

Ammoniaque, 52.

Caractères distinctifs de l'ammoniaque et des sels ammoniacaux, 52.

Dosage de l'ammoniaque, 55. — Pesée du sel ammoniac, 55. — Pesée du chloroplatinate, 55. — Pesée du platine, 57. — Distillation et pesée, 58. — Distillation et emploi des liqueurs titrées, 60. — Distillation à froid, 61. — Dosage de quantités très faibles d'ammoniaque, 63. — Emploi du réactif de Nessler, 66.

Acide azotique, 69.

État naturel, 69. — Recherche qualitative des azotates, 70. — Réactions spécifiques, 78.

Dosage de l'acide azotique, 78 : acide azotique seul, 78; azotates seuls, 79; azotates avec d'autres sels neutres, 82.

Dosage direct de l'acide azotique en présence de bases ou d'acides divers, 83. — Méthodes fondées sur la réduction en bioxyde d'azote : méthode de Pelouze, 83; méthode de Schlœsing, 88; mesure du bioxyde d'azote en volume, 92; procédé rapide de Schlœsing, 94; appareil de Servatius, 96; emploi du mercure, 98; emploi du chlorure cuivreux, 99. — Méthodes fondées sur la transformation en ammoniaque : procédés de voie sèche, 101; procédés de voie humide, 103.

Recherche et dosage de l'acide azotique par l'indigo, 106.

Recherche et dosage de l'acide azotique par les sels de cinchonamine, 109.

Acide azoteux, 111.

Caractères distinctifs des azotites, 111.

Dosage de l'acide azoteux, 114 : — Emploi du permanganate de potassium, 114; emploi du chlorate de potassium, 115; emploi de l'eau oxygénée, 116; emploi de l'acide iodhydrique, 116; emploi du mercure, 117; emploi de l'urée, 117.

Essai colorimétrique pour l'évaluation de l'acide azoteux, 118.

DOSAGE DE L'AZOTE DANS LES MATIÈRES ORGANIQUES. 120

Procédés de voie sèche : — Dosage de l'azote en volume (Dumas), 120. — Dosage de l'azote à l'état d'ammoniaque. Détermination de l'azote en présence des nitrates, 131. — *Procédés de voie humide*, méthode de Kjeldhal, 135.

ARGON 140

Etat naturel. — Propriétés, 140. — Dosage, 141.

NEON, KRYPTON, XENON. 142

HELIUM 143

CARBONE. 145

Variétés de carbone, 145. — Analyse immédiate des diverses variétés de carbone, 147. — Diamant, propriétés chimiques, 149. — Graphite naturel, 150.

Anhydride carbonique, 151. — État naturel, 151. — Caractères des carbonates, 152.

Dosage de l'acide carbonique, 154 : perte de poids par voie sèche, 154; perte de poids par voie humide, 155; augmentation de poids de tubes tarés, 158; absorption par le chlorure de baryum ou de calcium ammoniacal, 159; mesure du volume gazeux dégagé, 161.

Détermination de l'acide carbonique dans l'air, 165.

Oxyde de carbone, 166. — État naturel, conditions de formation, 166. — Caractères, 167.

Dosage de l'oxyde de carbone, 170 : méthode de Nicloux, 170; méthode d'Armand Gautier, 171 ; appareil de Ferdinand Jean, 173.

Acide oxalique, 175. — Propriétés des oxalates, 177. — Recherche qualitative, 178. — Dosage de l'acide oxalique, 178.

Carbures d'hydrogène gazeux, 184. Propriétés et dosage. — Méthane, 184. — Ethylène, 186. — Acétylène, 187.

Carbures d'hydrogène liquides, 189. Etat naturel, essais. — Pétroles, 189. — Goudrons, 192.

Carbures d'hydrogène solides, 194. Essais. — Ozocérite, 194. — Cérésine, 195. — Asphalte, 196. — Schistes bitumineux, Boghead, 197.

COMBUSTIBLES MINÉRAUX 199

Essais préliminaires, 199.

Analyse immédiate, essais usuels, 201 : dessiccation, 201 ; distillation, 202 ; carbonisation, 204; incinération, 208; analyse des cendres, 211.

Dosage du soufre dans les combustibles, 213. — Dosage du chlore, 216. — Dosage du phosphore, 217.

Analyse élémentaire des matières organiques, 217. — Dosage de l'hydrogène et du carbone, 217. — Détermination simultanée du carbone, de l'hydrogène et de l'azote, 225. — Détermination directe de l'oxygène, 229.

Analyse élémentaire des combustibles minéraux, 231. — Dosage du carbone et de l'hydrogène dans les combustibles solides, 231 ; — Dans les combustibles liquides, 237 ; — Dans les gaz combustibles, 238. — Dosage de l'azote dans les combustibles, 239.

Détermination du pouvoir calorifique des combustibles, 240. — Détermination directe, 240 ; bombe calorimétrique de Berthelot et Vieille, 241 ; appareil calorimétrique de Mahler, 242. — Détermination indirecte, 256 : procédé de Berthier, 256 ; calcul d'après la composition chimique, 259 ; calcul d'après les essais usuels, 261.

CYANOGÈNE 264

Cyanures métalliques, 264. — Propriétés, 264. — Recherche, 266.

Dosage du cyanogène, 267 : cyanures solubles, 268 : cyanures insolubles, 271 ; dosage volumétrique des cyanures, 272 ; dosage des métaux dans les cyanures, 274.

Sulfocyanates, 275. — Dosage des sulfocyanates solubles, 276. — Des sulfocyanates insolubles, 280.

Ferrocyanures, 280. — Dosage volumétrique, 281.

Ferricyanures, 285. — Dosage volumétrique, 287.

CHLORE 219

Acide chlorhydrique, 290. — **Chlorures métalliques**, 290. — Recherche qualitative des chlorures, 291.

Dosage du chlore, 293 : Méthodes pondérales, 293; — méthodes volumétriques, 297. — Dosage du chlore libre, 301.

Chlorures décolorants, 302.

Essais chlorométriques, 302. — méthode de Gay-Lussac, 304 ; méthode de Penot, 308 ; méthode de Penot modifiée par Mohr, 309 ; méthode iodométrique de Bunsen, 310 ; autres méthodes, 311.

Acide chlorique, 314. — Dosage, 315.

Mélange de chlorures, hypochlorites et chlorates, 318.

Acide perchlorique, 321. — Dosage, 322.

Mélange de chlorures, chlorates et perchlorates, 322.

BROME 324

Acide bromhydrique, 325. — **Bromures métalliques**, 325 : caractères distinctifs, 327.

Dosage du brome : en l'absence du chlore, 329 ; en présence du chlore, 330. — Méthodes volumétriques pour le dosage du brome, 334.

Acide bromique, 336 ; dosage, 338.

IODE 339

Propriétés et dosage de l'iode libre, 340.

Acide iodhydrique, 341. — **Iodures métalliques**, 343. — Action des réactifs, 345. — Recherche qualitative des iodures, 346.

Dosage de l'iode dans les iodures ou l'acide iodhydrique, 349. — Dosage volumétrique de l'iode en l'absence des chlorures et des bromures, 352 ; en présence des chlorures et des bromures, 354.

Séparation de l'iode d'avec les chlorures, 359 ; les bromures. 360 ; les chlorures et les bromures, 361.

Composés oxygénés de l'iode, 369. — Acide iodique, 369. Iodates, 370. — *Dosage* de l'acide iodique, 371. — Séparation de l'acide iodique, 372. — Analyse des cendres de varechs, 373. — Acide periodique et periodates, 374.

FLUOR 376

État naturel, propriétés, 376.

Acide fluorhydrique, fluorures métalliques, 379. — Recherche des fluorures, 382.

Dosage du fluor, 384. — Acide fluorhydrique en dissolution 384. — Fluorures solubles, 385. — Fluorures insolubles, avec ou sans silicates, 386. — Fluorures insolubles attaquables par l'acide sulfurique, méthodes fondées sur le dégagement du fluorure de silicium, 388 : Wœhler, Frésénius, OEttel, A. Carnot, H. Lasne.

SOUFRE 407

État naturel ; caractères du soufre, 407. — Dosage du soufre libre dans les minerais, 408. — Examen du soufre brut ou raffiné, 410.

Acide sulfhydrique, 413. — Caractères des sulfures métalliques, 414.

Dosage du soufre dans les sulfures métalliques, 417. — Sulfures solubles ou facilement attaquables, 417. — Sulfures difficilement attaquables, 420 oxydation en liqueur acide, 421 ; oxydation en liqueur alcaline, 425 ;: oxydation par voie sèche, 427. — Dosage du soufre dans les pyrites de fer, 431 : Pelouze, Kolb.

Combinaisons oxygénées du soufre, 434.

Acide hydrosulfureux, 434. — Acide hyposulfureux ou thiosulfurique, 435. — Acide sulfureux, 437. — Acide hyposulfurique ou dithionique, 439. — Caractères et dosage de ces acides.

Acide sulfurique, 440. — Caractères des sulfates, 441. — Recherche des sulfates, 445.

Dosage de l'acide sulfurique, 446. — Analyse de l'acide sulfurique ordinaire, 448. — Sulfates solubles, 450. — Sulfates insolubles, 453. — Détermination volumétrique de l'acide sulfurique dans les sulfates, 454.

Détermination volumétrique des acides sulfureux, hyposulfureux et sulfhydrique, 458. — Acide sulfhydrique et sulfures alcalins, 459 ; acides sulfureux et sulfites, 460 ; hyposulfites et thiosulfates, 461 ; sulfites et hyposulfites, 462 ; sulfures, hyposulfites et sulfates alcalins, 464 ; sulfates, sulfites et hyposulfites alcalins, 465 ; sulfates, sulfites, hyposulfites et carbonates alcalins, 466.

Sulfure de carbone, 469.

Essai pour les laboratoires, 469. — Détermination du sulfure de carbone dans l'air, 470. — Essai des sulfocarbonates, 470.

SÉLÉNIUM 473

État naturel. Propriétés, 473.
Composés oxygénés : Acide sélénieux, 475. — Acide sélénique, 476.
Acide sélénhydrique, 477.
Recherche du sélénium, 478. — Dosage du sélénium, 478.
Analyse des minerais de sélénium, 480.

TELLURE 483

État naturel, propriétés, 483.
Composés oxygénés : Acide tellureux, 484. — Acide tellurique, 485.
Acide tellurhydrique, 486.
Recherche, dosage et séparation du tellure, 486.
Analyse des minerais de tellure, 491.

GERMANIUM 493

Extraction et propriétés du germanium, 494.

PHOSPHORE 498

État naturel, 498. — Propriétés, 499.
Analyse du phosphore, 500. — Recherche du phosphore libre dans les cas d'empoisonnement, 502.

Composés hydrogénés du phosphore, 503. — Phosphure d'hydrogène gazeux, 503. — Dosage, 504.
Phosphures métalliques, 505. — Propriétés, analyse, 506.

Composés oxygénés du phosphore, 507. — Acide hypophosphoreux, 507. — Acide phosphoreux, 508. — Acide phosphorique, 511. — Propriétés des phosphates tribasiques, 512.

Dosage de l'acide phosphorique, 517. — Acide phosphorique seul, 518. — Acide phosphorique combiné, 519. — Dosage à l'état de phosphate d'argent, 519 ; de phosphate de bismuth, 519 ; de pyrophosphate de magnésium, 521 ; méthode au citrate d'ammonium, 522 ; dosage à l'état de phosphate uranique, 524 ; dosage au moyen du molybdate d'ammonium, 529. — Essais volumétriques, 525 et 535.
Séparation de l'acide phosphorique au moyen de l'étain, 536. — Séparation de l'acide phosphorique et de bases diverses, 538.

Examen de quelques matières phosphatées, 542 : — Phosphates de Ca' Mg, Al, Fe. — Os modernes, 544. — Os fossiles et phosphates minéraux, 545. — Essai des superphosphates, 548. — Recherche de l'acide phosphorique dans la terre végétale ou dans les roches, 550.

ARSENIC. 553

Etat naturel, propriétés, 553. — Caractères analytiques, 554.

Composés oxygénés de l'arsenic, 557. — Acide arsénieux, 557. — Arsénites, 558. — Acide arsénique, 560. — Arséniates, 561.

Dosage de l'arsenic, 563. — Acides arsénieux et arsénique seuls, 564. — Acide arsénique combiné, 564. — Dosage à l'état d'arséniate de bismuth, 565 ; d'arséniate ammoniaco-magnésien, 566 ; d'arséniate uranique, 569 ; essai volumétrique, 570. — Emploi du nitromolybdate, 570. — Dosage à l'état de sulfure, 571. — Dosage dans un sulfure d'arsenic mêlé de soufre, 575.

Dosage volumétrique des composés arsénicaux, 578. — Acide arsénieux, 578. — Arsenic total dans les acides arsénieux et arsénique, 580. — Sulfure d'arsenic, 581. — Hydrogène arsénié, 582.

Minéraux et produits d'art de l'arsenic, 583. — Examen des minerais de l'arsenic, 584. — Détermination de la teneur des minerais d'arsenic, 585.

Recherche de très petites quantités d'arsenic. Méthode et appareil de Marsh, 586. — Recherche et dosage de l'arsenic dans les matières animales, 593. — Présence de l'antimoine avec l'arsenic, 595.

BORE. 598

État naturel, 598.

Composés oxygénés du bore, 599. — Acide borique, 599. — Borates, 601. — Recherche de l'acide borique, 603.

Dosage de l'acide borique, 607. — Dosage de l'acide borique seul, 607. — Dosage par différence dans les borates, 608. — Dosage à l'état de fluo-

borate de potassium, 609 ; de borate de magnésium, 611 ; de borate de calcium, dans les borates alcalins, 612 ; de borate de calcium après distillation avec l'alcool méthylique, 615 ; méthodes volumétriques, 620.

SILICIUM 625

État naturel. — Principaux composés, 625. — Anhydride silicique, 626. — Acide silicique, 629. — Silicates, 632. — Caractères distinctifs de la silice, 634.

Analyse des silicates, 635.

Méthodes d'attaque directe, 637 ; — Emploi de l'acide azotique, 637 ; de l'acide chlorhydrique, 639 ; de l'acide sulfurique, 641 ; des acides chlorhydrique et sulfurique sous pression, 643 ; des bisulfates alcalins, 643 ; du sulfate de calcium, 644.

Désagrégation suivie d'attaque par les acides, 645 ; — Emploi des carbonates alcalins, 646 ; de la potasse ou de la soude caustique, 648 ; du carbonate de calcium pur, 650 ; de la baryte, 656 ; d'un composé oxydé du plomb, 657 ; du sous-azotate de bismuth, 660 ; de l'acide fluorhydrique ou du fluorure d'ammonium, 662.

Détermination des alcalis dans les silicates par la méthode L. Smith, 666.

Analyse des silicates renfermant d'autres composés, 669 : — Silicates contenant des chlorures, 669 ; des sulfates, 671 ; des sulfures, 672 ; des phosphates, 672 ; des phosphures, 673 ; des fluorures, 673 ; des phosphates et des fluorures, 674 ; de l'acide borique, 675.

TITANE 678

Etat naturel. — Principaux composés, 678.

Composés oxygénés, 679. — Recherche qualitative de l'acide titanique, 683.

Dosage du titane, 685. — Séparation de l'acide titanique et de l'acide silicique, 687. — Séparation de l'acide titanique et du fer, 688. — Dosage volumétrique de l'acide titanique, 689.

Minéraux du titane, 691. — Analyse de l'anatase, du rutile, 692. — Analyse du sphène, 694. — Analyse de l'ilménite, 696. — Dosage du titane dans les minerais de fer, 699. — Dosage du titane dans les basaltes, les trapps, etc., 700.

TANTALE 702

Etat naturel. — Principaux composés, 702.

Composés oxygénés, 703. — Caractères distinctifs du tantale, 705.

Dosage du tantale, 705. — Acide tantalique seul, 705. — Acide tantalique et silice, 706. — Acide tantalique et acide titanique, 715.

Minéraux du tantale, 707. — Analyse des minéraux du tantale, 708.

NIOBIUM 711

Etat naturel. — Principaux composés, 711.

Caractères distinctifs, 713.

Dosage du niobium, 714. — Séparation des acides niobique et titanique, 715 ; des acides niobiques et tantalique, 715.

Minéraux du niobium, 716. — Analyse des niobites et tantalites, 718.

TUNGSTÈNE 721

État naturel. — Principaux composés, 721 ; oxydes et sels de tungstène, 727. Caractères des tungstates au chalumeau, 731.

Dosage du tungstène, 732. — Tungstates alcalins, 732 ; Tungstates alcalino-terreux, 734.

Séparations : — Acides tungstique et silicique, 735 ; — Acides tungstique et titanique, 736 ; — Acides tungstique, titanique, tantalique et niobique, 737 ; — Acide tungstique et bioxyde d'étain, 737. — Dosage volumétrique de l'acide tungstique, 738.

Minéraux du tungstène, 738. — Analyse de la scheelite, 740. — Analyse du wolfram : attaque par l'eau régale, 742 ; fusion avec les réactifs alcalins, 744.

MOLYBDÈNE. 747

État naturel. — Principaux composés, 747. — Oxydes, 750.

Dissolutions acides ou basiques des oxydes de molybdène, 754 ; sels de sesquioxyde, 754 ; de bioxyde, 755 ; de trioxyde, 755 ; molybdates, 756 ; réactions caractéristiques des molybdates, 758.

Dosage du molybdène, 760. — Dosage à l'état de sulfure, 760 ; de bioxyde 761 ; de molybdate de cadmium, 762 ; d'anhydride molybdique, 762. — Précipitation par l'hydrogène sulfuré, 763. — Électrolyse, 764.

Séparation du molybdène, 765.

Dosage volumétrique du molybdène, 767.

Minéraux du molybdène, 769. — Analyse de la molybdénite, 769 ; — de la wulfénite, 771 ; — des phosphomolybdates, 772.

VANADIUM 774

État naturel. — Principaux composés, 774 ; oxydes, 778.

Caractères des sels de vanadium, 781. — Sels hypovanadiques, 782. — Sels vanadiques, 784.

Caractères distinctifs du vanadium, 787.

Dosage du vanadium, 788.

Dosage dans les vanadates alcalins, 788 ; — dans les sulfovanadates, 792.

Séparation de l'acide vanadique, 793.

Dosage volumétrique du vanadium, 797.

Méthodes colorimétriques, 799.

Principaux minéraux du vanadium, 801. — Analyse des vanadates de plomb, 803 ; détermination spéciale de l'acide vanadique, 804. — Dosage du vanadium dans les cendres de houille, 805 ; — dans les scories de déphosphoration, 806 ; — Dans les argiles, bauxites, minerais de fer, etc., 807.

TABLE ALPHABÉTIQUE

A

Acétylène : propriétés, dosage. . . 187
Acide arsénieux : propriétés, 537 ; — dosage pondéral, 564 ; — dosage volumétrique . 578
— arsénique : propriétés, 560 ; — dosage pondéral, 564 ; — dosage volumétrique . 580
— azoteux : caractère, 111 ; — dosage 114
— azotique : état naturel, 69 ; — recherche qualitative, 70 : — dosage 78
— borique : état naturel, 598 ; — propriétés, 600 ; — recherche, 603 ; — dosage, 607 ; — dosage dans les silicates 675
— bromhydrique : propriétés, 325 ; — dosage dans les bromures, 329 ; — méthodes volumétriques. . . 334
— bromique : propriétés, 336 ; — dosage. 338
— carbonique : état naturel, 151 ; — caractères des carbonates, 152 ; — dosage. . 154
— chlorhydrique : propriétés, 290 ; — dosage dans les chlorures 293
— chlorique : propriétés, 314 ; — dosage dans les chlorates 315
— cyanhydrique : recherche, 266 ; — dosage 267
— ferricyanhydrique : propriétés, 285 ; — dosage 287
— ferrocyanhydrique : propriétés, 280 ; — dosage 281
— fluorhydrique : propriétés, 379 ; — recherche, 382 ; — dosage. 384
Acide hydrosulfureux : propriétés, dosage 434
— hypophosphoreux : propriétés. 507
— hyposulfureux : hyposulfites, 435 ; — détermination volumétrique 458
— hyposulfurique : hyposulfates 439
— iodhydrique : propriétés, 341 ; — dosage pondéral, 349 ; — dosage volumétrique, 352 ; — séparation 359
— iodique : propriétés, 369 ; — dosage. 371
— niobique : propriétés, 712 ; — caractères distinctifs, 713 ; — séparation des acides tantalique et titanique 715
— oxalique : état naturel, propriétés, 175 ; — caractères des oxalates, 177 ; — dosage. 178
— perchlorique : propriétés, 321 ; — dosage dans les perchlorates 322
— périodique : propriétés, 374 ; — dosage. 375
— phosphoreux : propriétés . . 508
— phosphorique : propriétés, 511 ; — dosage, 517 ; — séparation, 538 ; — recherche dans les terres ou les roches. 550
— sélénhydrique : propriétés . 477
— sélénieux : propriétés, 475 ; — caractères des sélénites 475
— sélénique : propriétés, 476 ; — caractères des séléniates. 477

Acide silicique : état naturel, propriétés, 629 ; — silicates . 632
— sulfhydrique : propriétés, 413 ; — détermination volumétrique 458
— sulfocyanique : sulfocyanates. 275
— sulfureux ; propriétés, 437 ; — dosage, 438 ; — détermination volumétrique. . 458
— sulfurique : état naturel, propriétés, 440 ; — dosage, 446 ; — analyse de l'acide sulfurique ordinaire. . . . 448
— tantalique : propriétés, 703 ; — dosage, 705 ; — séparation des acides niobique et titanique, 715 ; — de la silice 706
— tellureux : propriétés 484
— tellurhydrique : propriétés. 486
— tellurique : propriétés. . . . 485
— titanique : propriétés, 680 ; — recherche, 683 ; — dosage, 685 et 689 ; — séparation de l'acide silicique, 687 ; — séparation de l'oxyde de fer, 688 ; — séparation de l'acide niobique 715
— tungstique : propriétés, 725 ; — dosage, 732 ; — séparation des autres acides, 734 à 737
— vanadique : caractères, 781 ; — dosage, 788, 797, 799 ; — séparation 793
Alcalis : dosage dans les silicates, 655 à 669
Ammoniaque : caractères, 52 ; — dosage 55
Anhydride silicique : état naturel, propriétés 626
Argon : état naturel, propriétés, 140 ; — dosage 141
Arséniates : caractères, 554 ; — propriétés, 561 ; — dosage. . . . 564
Arsenic : état naturel, propriétés, 553 ; — dosage, 563 ; — minéraux et produits d'art, 583 ; — recherche et dosage de très petites quantités, 586 ; — recherche dans les matières organiques, 593 ; — séparation de l'antimoine 595
Arsénites : caractères, 554 ; — propriétés 558
Arséniures : caractères analytiques 554
Asphalte : analyse 196
Azotates : état naturel, 69 ; — recherche qualitative, 70 ; — dosage 78
Azote : état naturel, propriétés . . 51
Azotites : caractères, 111 ; — dosage 114

B

Boghead : propriétés, 197 ; — analyse. 198
Borates : état naturel, 598 ; — propriétés, 601 ; — recherche, 603 ; — dosage pondéral, 608 ; — dosage volumétrique 620
Bore : état naturel, 598 ; — composés oxygénés 599
Bromates : propriétés, 336 ; — dosage 338
Brome : propriétés, 324 ; — dosage dans les bromures 329
Bromures : caractères, 325 ; — analyse, 329 ; — détermination volumétrique, 334 ; — séparation des chlorures, 330 ; — séparation des iodures. . . . . 360 à 369

C

Carbonates : caractères, 152 ; — dosage 154
Carbone : propriétés, 145 ; — dosage dans les matières organiques, 217 ; — dans les combustibles. 231
Carbures d'hydrogène gazeux : propriétés, dosage 184
— liquides : propriétés, dosage. 189
— solides : propriétés, dosage. 194
Cérésine : propriétés, analyse. . . 195
Chlorates : caractères, 314 ; — dosage, 315 ; — séparation des chlorures hypochlorites, 318 ; — des chlorures et perchlorates.. 322
Chlore : propriétés, 289 ; — dosage du chlore libre, 301 ; — dosage dans les chlorures, 293 ; — détermination volumétrique, 297 ; — dosage dans les combustibles, 216 ; — dosage dans les silicates. 671
Chlorures métalliques : caractères, 290 ; — recherche qualitative, 291 ; — dosage pondéral, 293 ; — dosage volumétrique, 297 ; — séparation des bromures, 330 ;

— séparation des iodures, 35 ; 359
— séparation des iodures et bromures 361
Chlorures décolorants : essais chlorométriques. 302
Combustibles gazeux : analyse élémentaire, 238 ; — pouvoir calorifique 254
Combustibles liquides : analyse élémentaire, 237 ; — pouvoir calorifique. 240 252
Combustibles solides : essais préliminaires, 199 ; — analyse immédiate, 201 ; — analyse élémentaire, 231 ; — pouvoir calorifique. 240
Cyanogène : cyanures, propriétés, 264 ; — recherche, 266 ; — dosage 267

D

Diamants : propriétés, analyse . . 149

E

Eau : dosage, 26 ; — dosage de l'oxygène dissous dans l'eau. . . 10
Eau oxygénée : réactions et caractères, 36 ; — dosage. 42
Ethylène : propriétés, dosage. . . 186

F

Ferricyanures : propriétés, 285 ; — dosage. 287
Ferrocyanures : propriétés, 280 ; — dosage. 281
Fluor : état naturel, propriétés, 376 ; — dosage dans les silicates. 673
Fluorures : propriétés, 379 ; — recherche, 382 ; — dosage. 385

G

Germanium : état naturel, 493 ; — propriétés. 495
Goudrons : propriétés, 192 ; — essais. 193
Graphite : caractères, 147 ; — propriétés et essai du graphite naturel. 150

H

Hélium : état naturel, propriétés. 143
Hydrocarbures gazeux : propriétés, analyse. 184
Hydrocarbures liquides ; — propriétés, analyses. 189
— solides, propriétés, analyses. 194
Hydrogène : état naturel, 1 ; — propriétés, 2 ; — dosage de l'hydrogène libre, 2 ; — dosage dans les matières organiques, 217 ; — dans les combustibles solides, 231 ; — dans les combustibles gazeux. 238
Hydrogène arsénié : dosage volumétrique. 582
Hypochlorites : essais chlorométriques. 302
Hypophosphites : propriétés, 508 ; dosage. 510
Hyposulfates : propriétés, 439 ; — caractères et dosage. 440
Hyposulfites : propriétés, 435 ; — dosage, 436 ; détermination volumétrique, 461 à. 468

I

Iodates : propriétés, 370 ; — dosage. 371
Iode : propriétés, 339 ; — dosage de l'iode libre, 340 ; — dosage dans les iodures. 349
Iodures : propriétés, 343 ; — recherche qualitative, 346 ; — dosage pondéral, 349 ; — dosage volumétrique, 352 ; — séparation des chlorures, 359 ; — séparation des bromures, 360 ; — séparation des chlorures et bromures. 361

K

Krypton : état naturel, propriétés. 142

M

Matières organiques : analyse élémentaire. 217
Méthane : propriétés, analyse. . . 184
Molybdates : propriétés, 756 ; — réactions caractéristiques, 758 ; — dosage. 759
Molybdène : état naturel, principaux composés, 747 ; — dosage pondéral du molybdène, 760 ; — séparation du molybdène, 765. — dosage volumétrique, 767 ; — minéraux du molybdène. 769

N

Néon : état naturel, propriétés. . 142
Niobium : état naturel, principaux composés, 711 ; — dosage, 714 ;

Niobum minéraux du niobium, 716 ; leur analyse 718

O

Oxalates : caractères, 177 ; — dosage 178
Oxyde de carbone : état naturel, 166 ; — caractères, 167 ; — dosage. 170
Oxygène : état naturel, propriétés, 5 ; — recherche et dosage de l'oxygène libre, 6 ; — dosage de l'oxygène dissous, 10 ; dosage de l'oxygène combiné, 24 ; — détermination de l'oxygène dans les matières organiques. 229
Ozocérite : propriétés ; — analyse. 194
Ozone : propriétés, réactions, 46 ; — dosage 49

P

Perchlorates : propriétés, 321 ; — dosage. 322
Périodates : propriétés, 374 ; — dosage. 375
Pétroles : état naturel, propriétés, 189 ; — essais. 190
Phosphates : propriétés, 512 ; — dosage, 519 ; — analyse des phosphates divers, 542 ; — dosage dans les silicates. 672
Phosphites : propriétés, 509 ; —dosage 510
Phosphore : état naturel, 498 ; — propriétés, 499 ; — analyse du phosphore, 500 ; — recherche dans les empoisonnements, 502 ; — dosage dans les combustibles, 217 ; — composés oxygénés du phosphore 507
Phosphures d'hydrogène : propriétés, 503 ; — dosage. 504
Phosphures métalliques : propriétés, analyse 505

S

Schistes bitumineux : propriétés, analyse. 197
Séléniates : caractères, 477 ; — dosage 479
Sélénites : caractères, 475 ; — dosage 479
Sélénium : état naturel, propriétés, 473 ; — recherche, 478 ; — dosage, 478 ; — analyse des minerais, 480 ; — séparation du soufre, 480 ; — séparation du tellure 489
Silicates : propriétés, 632 ; — analyse. 635
Silicium : état naturel, principaux composés 626
Soufre : état naturel, caractères, 407 ; — dosage dans ses minerais, 408 ; — examen du soufre brut ou raffiné, 410 ; — dosage dans les sulfures, 417 ; — dans les pyrites de fer, 430 ; — dans les combustibles. 213
Sulfates : propriétés, 441 ; — recherche, 445 ; — dosage, 450 ; — détermination volumétrique, 454 ; — dosage dans les silicates. 671
Sulfites : propriétés, 437 ; — dosage, 438 ; — détermination volumétrique, 460 ; — en présence des sulfates et hyposulfites, 465 et 466
Sulfocarbonates : analyse des sulfocarbonates 470
Sulfocyanates : propriétés, 275 ; — dosage. 276
Sulfures : caractères, 414 ; — dosage, 417 ; — détermination volumétrique, 458-464 ; — dosage dans les silicates 672
Sulfure d'arsenic : analyse, 575 ; — dosage volumétrique 581
Sulfure de carbone : propriétés, 469 ; — dosage dans l'air et dans les sulfocarbonates. 470
Superphosphates : essai des superphosphates 549

T

Tantalates : propriétés, 703 ; — caractères et dosage 705
Tantale : état naturel, principaux composés, 702 ; — caractères distinctifs, 705 ; — dosage, 705 ; — minéraux du tantale, 707 ; — leur analyse. . . . . 708 et 718
Tellurates : leur analyse. 488
Tellure : état naturel, propriétés, 483 ; — recherche, 486 ; — dosage, 487 ; — séparation du soufre et du sélénium, 488-489 ; — analyse des minerais 491
Tellurites : leur analyse. 487
Titanates : propriétés, 682 ; — recherche qualitative. 683

Titane : état naturel, principaux composés, 678 ; — minéraux du titane, 691 ; — leur analyse . . . 692
Tungstates : propriétés, 727 ; — réactions caractéristiques au chalumeau, 731 ; — analyse des tungstates, 732 ; — séparation de l'acide tungstique d'avec les autres acides . . . . . 734 à 737
Tungstène : état naturel, principaux composés, 721 ; — dosage, 732 ; — minéraux du tungstène, 738 ; — leur analyse 740

V

Vanadium : état naturel, principaux composés, 774 ; — caractères des sels de vanadium, 781 ; — caractères distinctifs du vanadium, 787 ; — dosage pondéral, 788 ; — séparation de l'acide vanadique, 793 ; — dosage volumétrique, 797 ; — méthodes colorimétriques, 799 ; — principaux minéraux, 801 ; — leur analyse 803

X

Xénon : état naturel, propriétés. . 142

ERRATA

pages	lignes	lisez	au lieu de
5	7	Gautier	Gaultier.
35	6 (en montant)	On l'a observé	On a observé.
63	8	AzH^3	H^3
99	26	*correspond à* $2^{mgr},418$	*correspond à* 2^{mgr}.
102	4	tube T	tube C.
104	17	(p. 66)	(p. 65).
104	17	(p. 64)	(p. 67).
118	8	(p. 123)	(p. 128).
138	24	(*fig.* 15, p. 66)	(*fig.* 15 ou 16, p. 67-69).
188	1	Ce précipité	Ce gaz.
199	19	(Voir p. 217)	(Voir p. 215).
199	20	(Voir p. 231)	(Voir p. 228).
210	18	houille	houile.
210	en note, 2e ligne	carbone	carbonne.
215	28	(Voir p. 242)	(Voir p. 240).
217	6	page 211	page 209.
220	4	(*fig.* 48)	(*fig.* 49).
225	29	(page 239)	(page 425-444).
228	dernière	pages 120 et suivantes	pages 425 et suivantes.
239	avant-dernière	(Voir page 138)	(Voir p. 66 et 139).
240	12	essais	ossais.
241	4	étant le même	étant la même.
241	10	$552^{cal},2$	$522^{cal},2$
242	23	*obus calorimétrique*	*bombe calorimétrique.*
248	10	$3^{\circ},09$	$3^{\circ},0$
263	11	85,80 calories	85,80 centièmes.
285	23	page 268	page 208.
289	7	qui forme	qui forment.
340	3	$C^6H^{10}O^5 + HI$	$C^6A^{10}O^5 + HI$
349	3 (en montant)	(Voir p. 354)	(Voir p. 349)
386	note	page 405	page 407.
406	16	H^2SiO^3	H^2SIO^3
406	dernière ligne	(Voir page 386)	*à ajouter.*
406	23	(Voir p. 404)	(Voir p. 470).
508	17	MPO^2H^2	MPO^2.
522	16	d'acide azotique pur	d'acide pur.
558	11	*métaarsénites*	*métaarsites.*
570	3 (en montant)	(Voir p. 528)	(Voir p. 526).
577	1	page 566	page 565.
629	18	3 à 10 0/0	3 à 1.000
634	5 (en montant)	silice libre ou combinée	silice ou combinée.
635	24	(Voir p. 639)	(Voir p. 337).
694	dernière	nouveau	mauvais.
756	28	particulièrement	partulièrement
793	2	reposer	évaporer.

TOURS, IMPRIMERIE DESLIS FRÈRES, RUE GAMBETTA, 6.

SMITHSONIAN INSTITUTION LIBRARIES
3 9088 00633 1532